

N° d'ordre : 124

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

par

Josette LAMBERGER

PREMIÈRE THÈSE

**Etude du Système Eau-Nitrate de Calcium
Nitrate d'Ammonium et des Sels doubles correspondants**

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Soutenues le 24 Juin 1949 devant la Commission d'examen

Président : M. M. PRETTRE

Examineurs : MM. J. BENARD

R. PÂRIS

N° D'ORDRE : I24

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES
de LYON
pour obtenir
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON
par
Josette LAMBERGER

Ière THESE
ETUDE DU SYSTEME EAU-NITRATE DE CALCIUM
NITRATE D'AMMONIUM ET DES SELS DOUBLES CORRESPONDANTS.

2ème THESE.
PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 24 Juin 1949 devant la Commission d'examen.

Président : M. M. PRETTRE
Examineurs : MM. J. BENARD
R. PARIS.



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES. -

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Doyen Honoraire.

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER, Louis
SIRE
FROMAGEOT
TRAVERS
LOCQUIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral
THORAL, Géologie
DEUVRE, Chimie organique
PRETTRE, Chimie industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie Physique
CORDIER, Physiologie
MALECOT, Mécanique rationnelle.
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie.
DE LARAMBERGUE, Zoologie.
BERNARD, Physique.

Maîtres de Conférences et chargés de cours.

MM. MEUNIER, Paul, Chimie biologique.	MM. VIRET, Géologie
GILLES, Botanique.	CHATELET, Mathématiques
MOUSSA, Physique	COLONGE, Chimie
BENARD, Chimie.	Mme CHAIX, Chim. biologique.

Chargés de cours complémentaires.

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie.

Mme FIASSON, Zoologie.

MM. WAUTIER, Zoologie.

JANIN, Physique.

GARRIGUES, Botanique.

LESBRE, Chimie.

MESNARD, Physique.

MENZER, Chimie Biologique

PENNANEACH, Mathématiques.

GAUTHIER, J., Chimie.

MAZENOT, Géologie.

GAUTHIER, H., Géologie.

MURET, Botanique.

FIASSON, Zoologie.

Secrétaire.

M. ROUX.

A MES PARENTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0072

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RENE PARIS.

INTRODUCTION

-:-:-:-:-

Les nitrates de calcium et d'ammonium sont des produits fondamentaux dans l'Industrie des Engrais azotés. Avant d'être utilisé comme engrais, le nitrate d'ammonium avait été surtout fabriqué comme explosif. De toutes façons il s'agit dans l'un et l'autre cas de produits de très grosse consommation.

Il existe un certain nombre de mélanges utilisés comme engrais renfermant du calcium à côté de l'azote nitrique et ammoniacal tels que les ammonitrates, nitrochalk, calconitre, etc.. dans lesquels on associe du carbonate de calcium au nitrate d'ammonium afin d'obtenir un mélange moins hygroscopique. D'autre part la Société Norvégienne NORSK HYDRO ELEKTRISK KVAELSTOF- TIESELSKAB a pris en 1932 deux brevets (1)(2) sur le traitement des phosphates bruts par l'acide nitrique dans lesquels, après ce traitement acide, elle propose de précipiter le calcium sous forme d'un sel double $5(\text{CaNO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , par addition de nitrate ou de phosphate d'ammonium. Le même sel double est également mentionné dans un article de BRILL (3) traitant de l'emploi des rayons X dans l'analyse des engrais. Cet auteur signale que le produit trouvé aux rayons X est en accord avec un sel double décrit par BRANDENBERGER. BRILL rapporte en outre, qu'en 1912 le Dr Johannes BRODE chimiste à la Badische Anilin und Soda Fabrik aurait isolé un deuxième sel double $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ sous forme de très beaux cristaux à partir d'une solution de nitrate de calcium contenant du nitrate d'ammonium.

Ces indications très sommaires constituent les seules données de la littérature que nous ayons pu trouver sur cette question. Il nous est donc apparu particulièrement intéressant d'établir les diagrammes de solubilité à différentes températures du système ternaire eau-nitrate de calcium - nitrate d'ammonium afin, d'une part, de vérifier l'existence des sels doubles si succinctement décrits et, d'autre part, de rechercher s'il ne pouvait s'en former d'autres.

Dans la première partie de notre travail nous exposons les résultats de nos déterminations de solubilité à 0°, 10°, 20°, 30°, 40° C. après avoir décrit brièvement les méthodes d'ailleurs classiques, qui nous ont servi à établir les diagrammes.

De cette étude il ressort que, dans le domaine de températures exploré, les deux sels doubles hydratés suivants, seuls peuvent cristalliser: (I) $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (II) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le premier est bien celui que signalent BRILL, BRANDENBERGER et les brevets cités plus haut.

Le second rappelle l'indication de BRODE, à l'eau d'hydratation près. Leur domaine de stabilité diminue lorsque la température décroît; le sel (I) n'est plus stable en dessous de 10° et le sel (II) disparaîtrait quelques degrés plus bas. Aux domaines de stabilité de ces sels doubles et du nitrate de calcium hydraté viennent s'ajouter pour toutes les températures observées entre 10° et 40° d'importantes régions de métastabilité qui n'ont pas facilité l'établissement des diagrammes d'équilibre.

Ayant ainsi caractérisé par ces études de solubilité des sels doubles hydratés bien mal connus jusqu'à présent nous avons jugé utile d'en préciser les propriétés par un ensemble de mesures physico-chimiques qui font l'objet de la deuxième partie de ce travail.

L'analyse thermogravimétrique nous a tout d'abord permis d'examiner le comportement de ces combinaisons ternaires en fonction de la température. Seul le sel (I) peut être obtenu à l'état anhydre. On sait d'autre part que le nitrate d'ammonium présente de nombreuses transformations allotropiques que l'on peut déceler facilement par l'analyse dilatométrique; cette technique appliquée aux sels doubles nous a révélé pour ces derniers une individualité marquée dans laquelle le caractère polymorphique du nitrate d'ammonium a disparu.

La structure des édifices cristallins constituant nos sels doubles devait donc différer sensiblement de celle du nitrate d'ammonium et probablement aussi de celle du nitrate de calcium et c'est ce que nous avons tenu à vérifier par l'examen comparatif des spectres de rayons X de ces divers cristaux.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Catholiques et au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur René PARIS.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma très vive reconnaissance à M. le Professeur PARIS pour les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer au cours de mon travail.

Je tiens à remercier aussi M. CHAPAS Doyen de la Faculté Catholique des Sciences de LYON pour l'intérêt bienveillant qu'il a toujours témoigné à mes recherches.

Je remercie M. le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON qui a bien voulu accepter de présider mon jury et M. le Professeur BENARD dans le service duquel ont été faits les diagrammes de rayons X.

Mes remerciements vont également à M. MASSENET, Administrateur Directeur général de la Société Potasse et Engrais chimiques et M. DESSEVRE, Directeur technique, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et le soutien matériel accordé par la Société.

P R E M I E R E P A R T I E .

EQUILIBRES DE SOLUBILITE DANS LE SYSTEME

EAU-NITRATE de CALCIUM

NITRATE d' AMMONIUM.

-:-:-:-:-

La littérature ne mentionne aucun travail sur les équilibres de solubilité de ce système ternaire. Par contre, les diagrammes de solubilité de chacun de ces deux sels sont bien connus et nous n'avons eu qu'à en vérifier quelques points.

BASSET et TAYLOR (4) d'abord, puis TAYLOR et HENDERSON (5) ont tracé les premières courbes d'équilibre du système nitrate de calcium-eau en déterminant les solubilités. Plus tard EWING, KEEY, LAW et LANG (6) en déterminant les points de congélation des solutions, ont précisé les données précédentes par une étude plus approfondie du diagramme dans la région métastable. Les solubilités du nitrate d'ammonium aux différentes températures ont également fait l'objet de nombreuses déterminations parmi lesquelles nous avons consulté les résultats de MULLER et KAUFMANN (7) qui ont aussi mesuré les densités des solutions, ceux de MILLICAN, IDA, JOSEPH et LOWRY (8), COHEN et KOOY (9), COHEN et BREDEE (10), NIKITINA (11).

Nous comparerons plus loin les résultats que nous avons obtenus pour les solutions binaires avec ceux des auteurs précédents mais pour appuyer les critiques que nous croyons devoir faire, nous tenons d'abord à exposer nos méthodes de travail, en insistant sur les points délicats qui peuvent donner lieu à des résultats erronés.

D'une façon générale, nous verrons que les difficultés d'étude de tels équilibres proviennent essentiellement de la très grande solubilité des sels considérés.

Les solutions saturées étant très concentrées et très visqueuses, l'établissement de l'équilibre est très long à obtenir; de plus des régions importantes de métastabilité viennent compliquer le problème. Ces difficultés ont été signalées par tous les auteurs qui ont abordé les déterminations de solubilité des nitrates; certaines études fragmentaires et très imprécises telle que celle de BARBAUDY (12) sur le système eau-nitrate de calcium, nitrate de potassium, démontrent suffisamment qu'il ne faut entreprendre un tel travail que si l'on dispose à la fois de temps et de patience.

I. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

--:--:--:--:--:--:--:--:--:--

I) - OBTENTION DES SOLUTIONS SATUREES.

a) SELS UTILISES.

Les sels avec lesquels nous avons préparé nos solutions étaient les plus purs que l'on puisse se procurer dans le commerce.

Le NITRATE d'AMMONIUM type "POUDREURIE" obtenu industriellement par action de l'acide nitrique sur l'ammoniaque est déjà un produit très pur. Nous l'avons recristallisé deux fois et, après essorage, maintenu trois jours à l'étuve à 50-60°. Ce produit titrait alors 99.9-100 %.

Le NITRATE de CALCIUM que nous avons choisi était le sel commercial cristallisé PROLABO R.P.

D'après les indications de la littérature, ce sel peut être déshydraté par chauffage prolongé vers 60° sous vide phosphorique. Nous avons essayé ce procédé mais nous y avons renoncé en raison de la durée trop grande. D'autre part, si on laisse le tétrahydrate séjourner dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique ou d'"ACTIGEL", l'eau d'hydratation s'élimine partiellement et on obtient un produit mal défini contenant entre 3 et 4 molécules d'eau. On a finalement préféré employer comme produit de départ le tétrahydrate humide titrant à l'analyse 68 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 32 % H_2O (le tétrahydrate sec titrant théoriquement 69,5 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 30,5 % H_2O). Ce sel contenant 1,5 % d'humidité pouvait être conservé plusieurs mois sans variation de titre dans des flacons de 500 cm³ bouchés émeri. Lorsque nous avons besoin d'un sel moins hydraté pour la préparation de solutions très concentrées en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, nous avons employé une solution de nitrate bouillant à 151° et contenant 79 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (4) (6). Cette solution se prépare en chauffant le tétrahydrate humide; il y a d'abord fusion à 42°7 et la solution est ensuite évaporée jusqu'à ce que le sel anhydre commence à se déposer. A la température de 151° nous avons en effet un équilibre invariant; le nitrate anhydre, la solution saturée et la vapeur.

A la suite de nos essais à la thermobalance nous avons constaté que le sel anhydre pouvait être obtenu extrêmement rapidement par chauffage vers 250° sans aucune précaution spéciale et à partir de ce moment nous l'avons toujours préparé ainsi.

b) SATURATION DES SOLUTIONS.

Le mélange ternaire désiré était obtenu en pesant rapidement au U_g. près les sels précédents et en ajoutant la quantité convenable d'eau bidistillée. Ce mélange était placé dans un flacon de 200 cm³ bouché émeri de façon à ne le remplir qu'à moitié pour permettre une bonne agitation par basculement du flacon dans le thermostat qui sera décrit plus loin.

Pour toutes nos déterminations les équilibres étaient atteints "par le haut"; c'est à dire qu'on agitait un certain temps le mélange à une température supérieure à celle du thermostat avant de l'y plonger. Nous avons en effet constaté que plus la concentration augmente, plus l'équilibre s'établit lentement "par le bas" tandis que pour les faibles concentrations il est indifférent d'atteindre l'équilibre d'une façon ou d'une autre. Par exemple à 30° pour la solution de nitrate de calcium seul on obtient en quatre jours, pour 100 gr. de solution : 58,6 g. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ "par le bas" et 58,9 g. "par le haut".

Nous avons alors régulièrement opéré de la façon suivante : Les mélanges étaient chauffés au bain-marie à une température de 10 à 20° supérieure à celle du thermostat jusqu'à dissolution complète; cette précaution était absolument nécessaire; nous avons en effet constaté qu'en la négligeant nous ne pouvions pas obtenir une phase solide homogène malgré une agitation prolongée, au delà des limites habituellement suffisantes.

Après ce chauffage préalable, les solutions étaient refroidies lentement et lorsqu'elles n'étaient plus qu'à une température de 2 à 3° supérieure à celle du thermostat elles y étaient plongées.

Dans la plupart des cas la phase solide apparaissait sans difficulté au bout d'un certain temps d'agitation. Pourtant à 40°, pour les solutions très concentrées en nitrate de calcium et spécialement dans les régions de métastabilité, il a été nécessaire d'amorcer la cristallisation. Les solutions placées au thermostat sans germe pouvant en effet demeurer sursaturées plus de huit jours.

Nous avons admis que l'équilibre était atteint lorsque, aux erreurs expérimentales près, la densité et la composition de la solution restaient constantes.

Les durées d'agitation pour atteindre cet état d'équilibre variaient avec la température et la concentration des solutions. Ainsi à 30° quatre jours étaient nécessaires pour les solutions les plus concentrées et trois jours suffisaient

pour les solutions moins concentrées. A chaque température considérée nous avons donc, par quelques essais préliminaires, recherché le temps minimum nécessité pour la saturation des solutions concentrées et nous avons adopté une durée supérieure d'au moins 24 heures à ce temps d'agitation pour tous les essais à cette température de façon à obtenir le maximum de sécurité pour l'établissement de l'équilibre. Les durées ainsi adoptées ont varié de 3 jours (isotherme 40°) à 7 jours (isotherme 0°).

c) PRELEVEMENTS. -

Après agitation les flacons étaient maintenus immobiles dans le thermostat pour permettre la décantation de la phase solide. La durée d'une telle décantation dépend de la nature de la phase solide et de la viscosité de la solution, donc de sa concentration. Pour les mélanges correspondant aux parties extrêmes des isothermes de solubilité, c'est-à-dire lorsque la phase solide est du nitrate d'ammonium ou du nitrate de calcium tétrahydraté, la décantation était rapide et ne durait jamais plus d'une heure. Par contre, pour les mélanges correspondant aux parties médianes des isothermes, nous avons affaire aux sels doubles qui se déposaient beaucoup plus lentement dans les solutions plus concentrées et par conséquent plus visqueuses. Il fallait alors laisser les flacons immobiles au moins douze heures dans le thermostat.

La décantation terminée, on procédait aux prélèvements de solution destinés à l'analyse et aux déterminations de densité. Nous noterons simplement à ce propos qu'aux températures supérieures à l'ambiante, c'est-à-dire à 30° et à 40° les prélèvements devaient être faits très rapidement et au moyen de pipettes préalablement chauffées pour éviter toute cristallisation. Ce risque n'existait évidemment plus à 20° et au dessous.

2). - DESCRIPTION du THERMOSTAT.

Le thermostat que nous avons utilisé est d'un type très classique. Nous n'en décrivons brièvement que les caractéristiques essentielles. (Fig. I et 2). Il comporte une cuve à eau de 200 litres de capacité constituée par une caisse parallélépipédique (C) à double paroi en tôle galvanisée, de dimensions intérieures : longueur : 60 cm., largeur : 55 cm., profondeur : 60 cm. L'espace contre les deux parois est garni de liège.

Un axe horizontal en acier (A) traverse les deux faces opposées de la cuve en leurs milieux, par l'intermédiaire

- Schéma du thermostat -

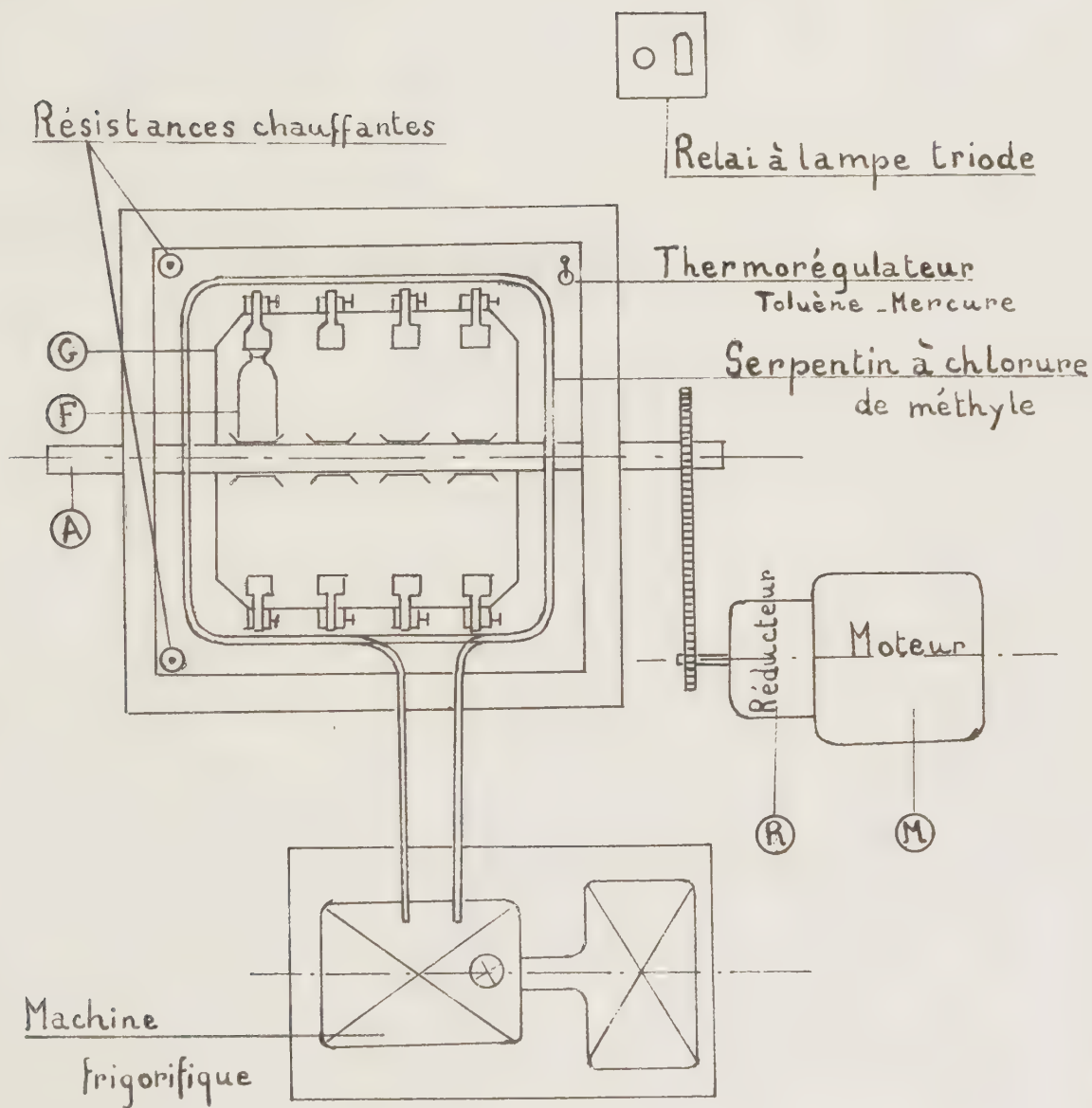


Fig. 1

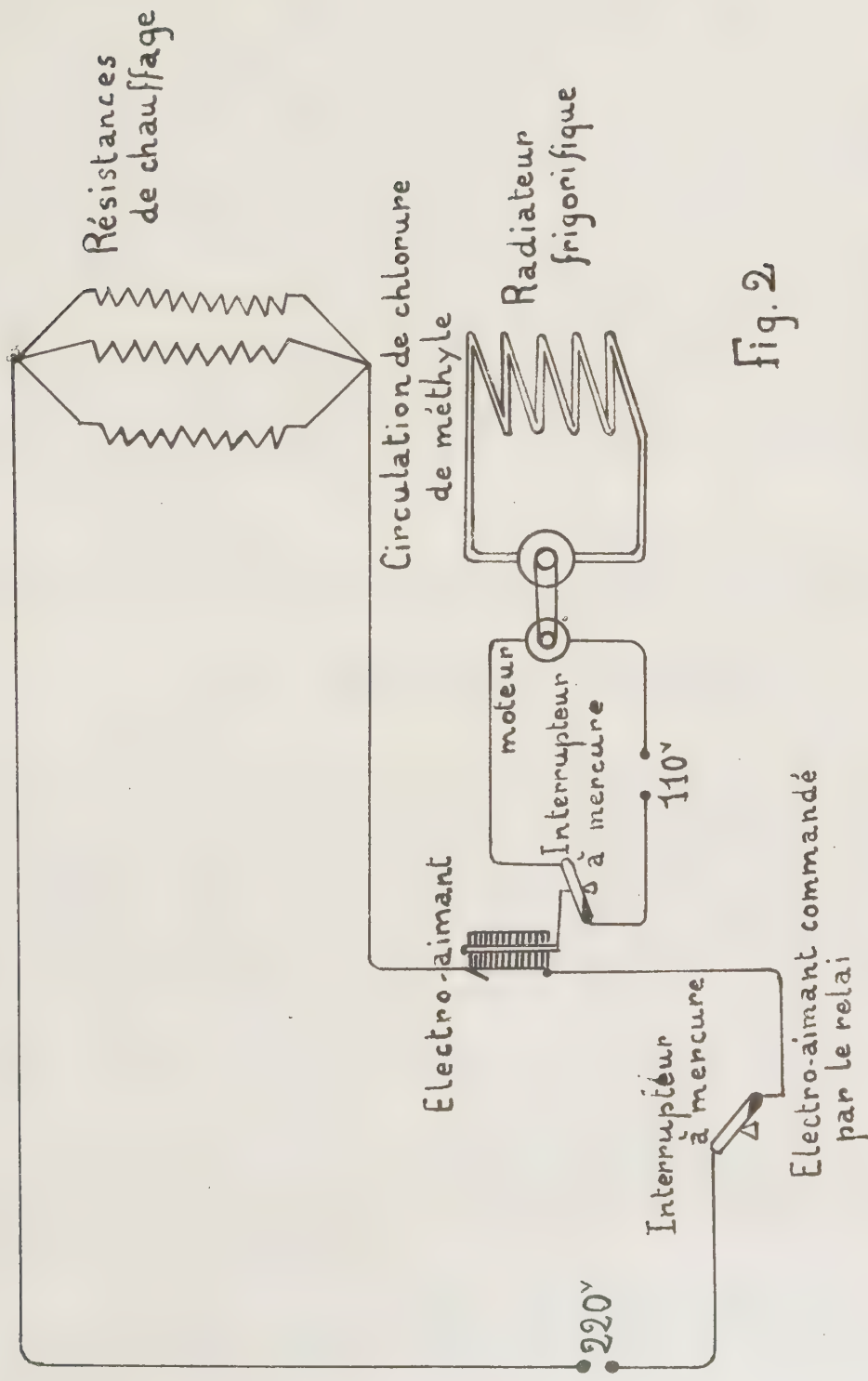


Fig. 2

Schéma de montage de la machine frigorifique et des résistances de réchauffage dans le cas des expériences à température inférieure à la température ambiante

de presses étoupes. Cet axe est entraîné à la vitesse de 8 tours minutes par un moteur électrique (M) à réducteur (R). Deux cadres métalliques (G) solidaires de cet axe et complètement immergés au cours de la rotation, permettent de fixer 10 flacons (F) de 200 cm³ qui subissent ainsi un basculage complet à chaque tour de l'axe. La température de l'eau du thermostat est obtenue et réglée au moyen 1) de résistances chauffantes verticales placées dans les coins de la cuve; 2) d'un serpentin de cuivre relié au détendeur d'une machine frigorifique à chlorure de méthyle; 3) d'un thermorégulateur toluène-mercure connecté sur un relai électronique commandant le courant de chauffage des résistances. Lorsque l'on veut maintenir le thermostat au dessus de la température ambiante, le circuit de refroidissement n'est pas utilisé; pour les températures inférieures par contre ce dernier fonctionne de la façon suivante : Lorsque la température s'élève le courant de chauffage est coupé par le relai électronique; à ce moment un second relai met en marche la machine frigorifique, le serpentin refroidit le thermostat et, avec l'abaissement de température, les 2 relais fonctionnent à nouveau, l'un arrêtant la machine frigorifique, l'autre refermant le circuit de chauffage.

Dans tous les cas, il a été possible de maintenir la température de l'eau du thermostat constante à 0,05° près.

3). - DETERMINATION DES DENSITES.

Les densités de nos solutions ont été déterminées suivant la technique classique de pesée d'un volume connu, en utilisant des pycnomètres à bouchon rodé. Signalons tout de suite que pour les solutions saturées à 40°, la différence de température entre l'ambiant et le thermostat était trop grande pour obtenir des résultats satisfaisants; même en employant des pycnomètres préalablement chauffés, la solution cristallisait dans la partie étroite avec une telle rapidité que les mesures étaient pratiquement impossibles.

Nous avons donc tracé seulement les isothermes de densité pour les températures 0°, 10°, 20° et 30°.

A 20° et à 30° les pycnomètres devaient être étalonnés pour chaque essai; en effet, les solutions visqueuses adhèrent aux parois du tube étroit, on ne pouvait le sécher convenablement en évitant la cristallisation qui se produisait aussitôt le tube sorti du thermostat.

A 0° et 10° par contre, il était très facile d'ajuster la hauteur du liquide à un repère fixe sans risque de cristallisation.

Le pycnomètre était rempli de solution et maintenu au thermostat une heure environ. A 20 ou 30°, on repérait alors par un trait le niveau de la solution, ce qui permettait ensuite de jauger exactement le volume correspondant en remplaçant la solution par de l'eau distillée bouillie, à la température considérée et jusqu'au trait de repère.

A 0 et 10° l'étalonnage du pycnomètre pouvait être fait une seule fois au début des mesures puisque le trait de jauge était fixe.

Toutes ces déterminations ont été faites au moins deux fois sur chaque solution; la concordance des résultats était telle que l'on pouvait donner la 4ème décimale à 2 unités près.

A 30° nous ne pouvions garantir la 3ème décimale qu'à une unité près.

4). - TECHNIQUES ANALYTIQUES. -

Chaque solution a toujours fait l'objet d'un nombre de prélèvements suffisants pour obtenir au moins deux résultats analytiques concordant à 0,5 % près au minimum. Cette vérification était nécessaire pour déceler un prélèvement défectueux, par exemple celui dans lequel un cristal de phase solide mal décantée aurait été aspiré dans la pipette avec la solution.

Chaque prise d'essai était ensuite diluée à un volume connu (de 200 à 300 cm³) dans un ballon jaugé et sur cette solution on pouvait effectuer toute une série de dosages.

Le dosage des ions $\text{NH}_4^+ \text{Ca}^{++} \text{NO}_3^-$ est trop classique pour que nous insistions longuement.

L'ammoniac était distillé en présence de soude, recueilli dans un volume connu d'acide sulfurique décinormal, l'excès d'acide étant ensuite titré par de la soude décinormale. Cette méthode est, on le sait, très rapide et très exacte et nous avons toujours pu obtenir des résultats concordant à 0,3 % près sur des prélèvements différents.

Le calcium était précipité à l'état d'oxalate par addition d'une solution d'oxalate neutre d'ammonium; le précipité après lavage était dissous dans une solution d'acide sulfurique à 20 % et l'ion oxalate titré par la solution de permanganate décinormale. Ce dosage était un peu plus long que celui de l'ammonium car il importait de laver très soigneusement le précipité d'oxalate de calcium. Les résultats obtenus concordaient toujours à 0,5 %.

Le dosage de ces deux ions était suffisant pour établir la composition de la solution. Nous avons cependant tenu à vérifier un certain nombre de fois que le nitrate, dosé par la méthode de DEWARDA, correspondait aux teneurs stoechiométriques : cette vérification a toujours pu se faire avec une approximation de 0,5 %.

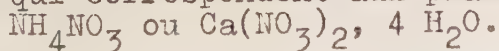
5). - DETERMINATION DE LA NATURE DES PHASES SOLIDES.

L'identification des phases solides en équilibre avec leurs solutions saturées n'offre pas de difficulté lorsqu'il s'agit de cristaux bien connus, de sels assez peu solubles facilement séparables de l'eau mère et observables au microscope. Dans notre cas nous ne pouvions profiter de telles circonstances. La détermination de la nature des phases solides a été assez laborieuse surtout en ce qui concerne les sels doubles : nous ne pouvions pas admettre sans vérification rigoureuse les formules signalées par BRILL et de plus leur existence parfois capricieuse à l'état métastable nous a longtemps obligée à considérer nos résultats expérimentaux avec la plus extrême prudence. Il nous a fallu finalement utiliser le recoupement de plusieurs méthodes d'investigation pour acquérir toute la certitude désirable dans l'établissement des formules.

Le procédé le plus général qui nous a servi tout au long de cette étude est celui très classique de SCHREINMAKERS : "la méthode des restes" dont il est à peine besoin de rappeler brièvement le principe. On appelle "reste" un prélèvement de phase solide imbibé d'un peu de sa solution saturée. Sur le diagramme d'équilibre, ce reste, constituant un mélange hétérogène, se situe évidemment sur la droite de conjugaison qui réunit le point figuratif de la solution à celui de la phase solide pure. Ainsi, l'analyse de la solution et du reste fournit les deux points permettant de tracer cette droite de conjugaison et l'ensemble des droites déterminées pour diverses solutions saturées par rapport à un même sel forment un faisceau convergeant au point figuratif de ce sel.

Nous avons appliqué cette méthode en vidant avec précaution la majeure partie du liquide restant dans le flacon après avoir effectué les analyses de solution; à l'aide d'une spatule on prélevait une petite quantité de cristaux humides qu'on soumettait à l'analyse suivant la méthode indiquée plus haut.

Les résultats ainsi obtenus étaient toujours très satisfaisants pour les parties extrêmes des isothermes c'est-à-dire celles qui correspondent aux phases solides simples :



Dans les parties médianes des isothermes par contre, la méthode offrait beaucoup moins de sécurité. Les restes demeuraient imprégnés d'une relativement grande quantité d'eau mère très visqueuse de sorte que leurs points figuratifs étaient peu éloignés de ceux de l'eau mère; une faible erreur d'analyse sur le reste provoquait une déviation sensible de la direction de la droite de conjugaison et le faisceau de ces dernières n'était plus exactement convergent.

Pour essayer dans ces derniers cas d'être renseigné avec plus de précision sur la nature des phases solides, nous avons utilisé la méthode de la substance indicatrice préconisée par AUMERAS et RICCI (I3). Si on ajoute à la solution une quantité très faible d'un corps facilement dosable, soluble et ne donnant pas de combinaison avec les sels dissous, par exemple de l'alcool à la concentration de 1 %, on peut, en déterminant exactement la teneur en alcool dans la solution et dans le reste en déduire la quantité de solution imprégnant la phase solide. L'analyse du reste et de la solution étant connue, on peut alors calculer le poids de la phase solide et sa composition. Il n'est plus nécessaire, on le voit, de tracer tout un faisceau de droites de conjugaison.

Nous avons appliqué ce procédé en utilisant l'alcool éthylique comme substance indicatrice car on pouvait facilement le doser avec une bonne précision par la méthode de NICLOUX (I3bis) on oxydait l'alcool en acide acétique par le bichromate en milieu sulfurique dans des conditions bien déterminées : 5 cm³ de solution alcoolique à 1 pour 1000 environ, excès de bichromate et 2,5 cm³ de H₂SO₄ N/10 environ. Cette oxydation devait être faite à 85° pendant une heure en flacon bouché, une odeur d'aldéhyde à l'ouverture du flacon était le signe d'une oxydation incomplète.

L'oxydation terminée on ajoutait un excès connu de sulfate ferreux qu'on titrait en retour par le permanganate. Toutes ces solutions étaient sensiblement N/20. - Dans l'impossibilité où nous étions de doser l'alcool en présence des nitrates, il nous a fallu préalablement distiller la prise d'essai nous avons vérifié que, grâce à cette précaution, le dosage est tout à fait exact.

Sur un prélèvement pesé de solution nous faisons, après dilution, une distillation des 3/4 du volume. Tout l'alcool passait dans le distillat et on le dosait par la méthode NICLOUX. Dans le résidu de distillation on déterminait

NH₄⁺ et Ca⁺⁺. Soient a, b, c, les pourcentages de NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂ H₂O dans la solution.

On prélevait ensuite un reste de poids P_I dans lequel on déterminait comme pour la solution la teneur en alcool, NH₄⁺ et Ca⁺⁺.

Si p désigne le pourcentage d'alcool de la solution et p' ce même pourcentage dans le reste, le poids de la phase liquide imprégnant le reste P_2 sera évidemment

$$P_2 = \frac{100 \times p'}{p}$$

Le poids de la phase solide est $P_3 = P_1 - P_2$

En désignant alors par A, B, C les quantités de NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et H_2O trouvées dans le reste on peut écrire que la phase solide du reste contient :

$$A = \frac{a \times P_2}{100} \text{ de } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

$$B = \frac{b \times P_2}{100} \text{ de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

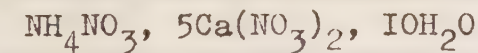
$$C = \frac{c \times P_2}{100} \text{ de } \text{H}_2\text{O}$$

Connaissant d'autre part son poids P_3 nous en déduisons facilement les pourcentages des 2 sels et de l'eau que contient cette phase solide.

Malgré les précautions que nous avons indiquées plus haut, nous n'avons pas encore obtenu par cette méthode des résultats suffisamment concordants pour établir d'emblée avec certitude la formule des sels doubles.

La méthode classique des restes et celle de la substance indicatrice nous avaient montré nettement que les phases solides se rapportant aux parties médianes des isothermes entre 10 et 40° étaient des sels doubles hydratés; pourtant ces deux méthodes dont l'imprécision tenait en somme à la même cause (compositions trop voisines des solutions saturées et des restes correspondants) ne nous permettaient pas de choisir entre différentes formules conduisant à des compositions assez voisines. Parmi celles-ci se trouvaient en particulier les formules indiquées dans la littérature antérieurement signalée (1), (2), (3); nous en avons alors entrepris la vérification par une méthode "synthétique" dont voici le principe :

a) - VERIFICATION DE LA FORMULE DU SEL DOUBLE HYDRATE.



Nous avons préparé une solution de ce sel double en mélangeant, en proportions calculées, le tétrahydrate humide

titrant 68 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ avec du nitrate d'ammonium sec et en chauffant jusqu'à dissolution complète. Ce liquide maintenu plusieurs jours à 40° ne cristallise pas spontanément; par refroidissement il laisse déposer des cristaux de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par concentration à chaud le liquide devient de plus en plus visqueux et finit par se solidifier en une masse vitreuse se dissolvant très lentement dans l'eau chaude; par contre le liquide amorcé par un cristal de sel double obtenu au thermostat cristallise rapidement avec dégagement de chaleur. Si l'on ne dispose pas de ces germes d'amorçage on peut encore opérer ainsi : Le tétrahydrate humide est placé dans un bécher avec la quantité de nitrate d'ammonium calculée pour obtenir la composition du sel double; le mélange est chauffé légèrement pour provoquer une fusion lente du tétrahydrate (P.F. = $42,7^\circ$) ; au fur et à mesure que les nitrates de calcium et d'ammonium disparaissent, le sel double précipite; il faut maintenir le mélange vers 40° pendant une heure au moins pour que le tétrahydrate disparaisse complètement.

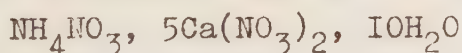
Les cristaux humides de sel double préparés suivant l'une ou l'autre de ces deux méthodes, sont filtrés sur creuset de verre fritté et l'eau mère recueillie pour analyse. Les cristaux sont lavés sur le filtre trois fois avec très peu d'eau distillée et soigneusement essorés; on les place ensuite sur un verre de montre en couche mince qu'on met au dessiccateur à vide en présence d'anhydride phosphorique. Le sel séché est analysé après un séjour d'une semaine au dessiccateur et après un nouveau maintien dans une étuve à 50° pendant 3 jours il est analysé de nouveau.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Dans l'eau mère le rapport $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0,100$.

Dans le sel sec ----- id ----- = 0,0973.

Tandis que pour le sel double correspondant à la formule



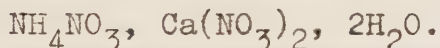
le rapport théorique $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 0,0975$.

D'autre part les résultats complets d'analyse du sel séparé sont les suivants :

	Composition théorique pour la formule: NH_4NO_3 $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$	Sel séché pendant 1 semaine au dessiccateur sur P_2O_5 .	Sel séché au dessiccateur, puis 3 jours à l'étuve à 50°
	%	%	%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	75.92	75.0	75.9
NH_4NO_3	7.40	7.3	7.4
H_2O	16.68	17.7	16.7

En nous basant sur ces différents essais nous pouvions ainsi établir avec le maximum de certitude la formule de ce premier sel double et apporter une confirmation solide aux indications relevées dans la littérature.

b) - ETABLISSEMENT DE LA FORMULE DU SEL DOUBLE HYDRATE



Les dosages d'alcool dans les solutions et les restes nous avaient permis de conclure à l'existence d'une phase solide de formule $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$. Nous trouvions en effet des valeurs oscillant entre 0,480 et 0,489 pour le rapport $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ alors que la valeur théorique était 0,487. Par contre la quantité d'eau d'hydratation ne pouvait être déterminée avec précision.

N'ayant pas encore, au début du travail, obtenu suffisamment d'équilibres métastables correspondant à ce sel double, nous ne pouvions tirer de conclusions certaines de la méthode des restes, tout au plus que la position des droites de conjugaison était incompatible avec un hydrate à une ou à trois molécules d'eau. La formule $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ était par contre vraisemblable.

Nous avons alors préparé ce composé en ajoutant à une quantité connue de nitrate de calcium à 68% la quantité calculée de nitrate d'ammonium pour aboutir à la composition théorique.

Ce mélange était chauffé jusqu'à dissolution complète des deux sels et abandonné à la température du laboratoire (18 à 20°). On amorçait la cristallisation en frottant les parois du récipient avec un agitateur. Les cristaux étaient ensuite essorés rapidement et mis au dessiccateur à vide sur P_2O_5 pendant plusieurs jours avant d'être analysés.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Composition théorique pour la formule $NH_4NO_3, Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Sel séché pendant une semaine au dessiccateur sur P_2O_5	Sel séché au dessiccateur puis 3 jours à l'étuve à 50°
	%	%	%
$Ca(NO_3)_2$	58.5	57.8	58.3
NH_4NO_3	28.5	28.3	28.4
H_2O	13.0	13.9	13.3

Lorsque dans la suite du travail nous avons constaté que ce sel double possédait de grands domaines de métastabilité l'application de la méthode des restes nous permit de tracer un assez grand nombre de droites de conjugaison. Leur faisceau convergeait alors parfaitement au point figuratif correspondant à cette formule ce qui en confirmait l'exactitude.

R E M A R Q U E S .

a) Nous n'avons pas cru inutile d'insister sur nos essais de caractérisation des sels doubles non seulement parce qu'ils mettent en évidence les difficultés que l'on peut rencontrer dans l'application des méthodes classiques mais surtout parce que cet exposé nous a permis de parler de la préparation de ces sels doubles. Nous n'aurons donc plus besoin d'y revenir lorsque, dans la deuxième partie de ce travail, nous examinerons les propriétés de ces combinaisons.

b) On peut s'étonner que nous n'ayions pas songé à nous aider du microscope pour l'identification des phases solides comme on le fait habituellement. A vrai dire nous pensons qu'une étude microscopique de ces cristaux ne serait pas inutile pourtant nous n'avons pas cru bon de l'entreprendre car les sels doubles étant fortement hygroscopique leur examen risquait de faire perdre à ce moyen de contrôle sa qualité essentielle : la commodité d'exécution.-

II. - R E S U L T A T S .

-:-:-

Comparons d'abord les valeurs de solubilité que nous avons déterminées pour chacun des nitrates avec les chiffres que nous avons trouvés dans la littérature.

<u>NH₄NO₃ (g pour 100 g. de solution)</u>				
<u>Température</u>	Cohen et Kooy (9) 1923	Cohen et Brédée (10) 1925	Nikitina(11) 1933	Nos résultats.
0° C	54.3	54.23	54.2	53.6
10°	60.0	60.05	--	59.6
20°	65.0	65.24	64.0	65.2
30°	70.2	69.90	--	70.0
40°	73.3	73.27	74.64	73.5

<u>DENSITES du NH₄NO₃</u>		
<u>Température</u>	MULLER et KAUFMANN (7)	<u>Nos résultats.</u>
20° C	I.3116 (20°2)	I.3090
30° C	I.3299	I.3285

<u>Ca(NO₃)₂ (g. pour 100 g. de solution).</u>				
<u>Température</u>	Basset et Taylor (4) 1912	Taylor et Henderson (5) 1915	Ewing, Krey, Law, Lang (6) 1927	Nos résultats.
0° C	50.50	50.17	--	48.0
10°	53.55			51.5
20°	56.39			54.7
30°	60.41	60.16	59.9	58.9
40°	66.21	61.21	66.2(40°3)	64.3
	70.37		73.4(40°9)	72.1

Dans le cas du nitrate de calcium nos chiffres sont plus faibles que ceux publiés antérieurement. Nous estimons que les auteurs qui nous ont précédé ont opéré sur des solutions sursaturées, n'ayant probablement pas maintenu l'agitation pendant une durée suffisante. Il faut d'ailleurs remarquer que plus les données sont anciennes, plus les chiffres sont élevés, ce qui confirme en quelque sorte notre opinion puisqu'il est généralement admis que chaque auteur s'efforce toujours de corriger "dans le bon sens" les valeurs de ses prédécesseurs.

ISOTHERME 0° C.

A 0° C nous avons tracé l'isotherme de solubilité (figure 3) et la courbe des densités (figure 4) en fonction de la teneur en nitrate de calcium (g. pour 100 g. de solution). Les valeurs trouvées sont réunies dans les tableaux I et II.

Toutes les valeurs des concentrations sont données en g. pour 100 g. de solution. Dans les figures représentant les isothermes nous n'avons pas toujours reporté tous les points donnés dans les tableaux pour ne pas surcharger le graphique. L'isotherme 0° C se compose de deux branches de courbes représentant les solutions saturées respectivement en nitrate d'ammonium et en tétrahydrate de nitrate de calcium. De même la courbe des densités présente deux branches. La solution de densité maxima correspond à la solution saturée à la fois en NH_4NO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. -

ISOTHERME 10° C.

Nous avons réuni les résultats trouvés dans les Tableaux III et IV. La figure 5 représente l'isotherme de solubilité et la figure 6 la courbe des densités en fonction de la teneur en nitrate de calcium de la solution. Sur cette isotherme nous voyons apparaître deux nouvelles branches de courbe représentant les solutions en équilibre respectivement avec les sels NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et NH_4NO_3 , $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Sur ce diagramme nous constatons également que les deux portions médianes de l'isotherme se prolongent en une importante zone de métastabilité (Tableaux V et VI).

Le domaine de stabilité du sel $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ est extrêmement réduit, alors que cet hydrate possède une région plus étendue de métastabilité au delà des deux points doubles qui limitent sa courbe d'équilibre. Ce phénomène de métastabilité nous a obligée à déterminer les points doubles par interpolation sur le graphique.

Fig. 3
Isotherme 0°C

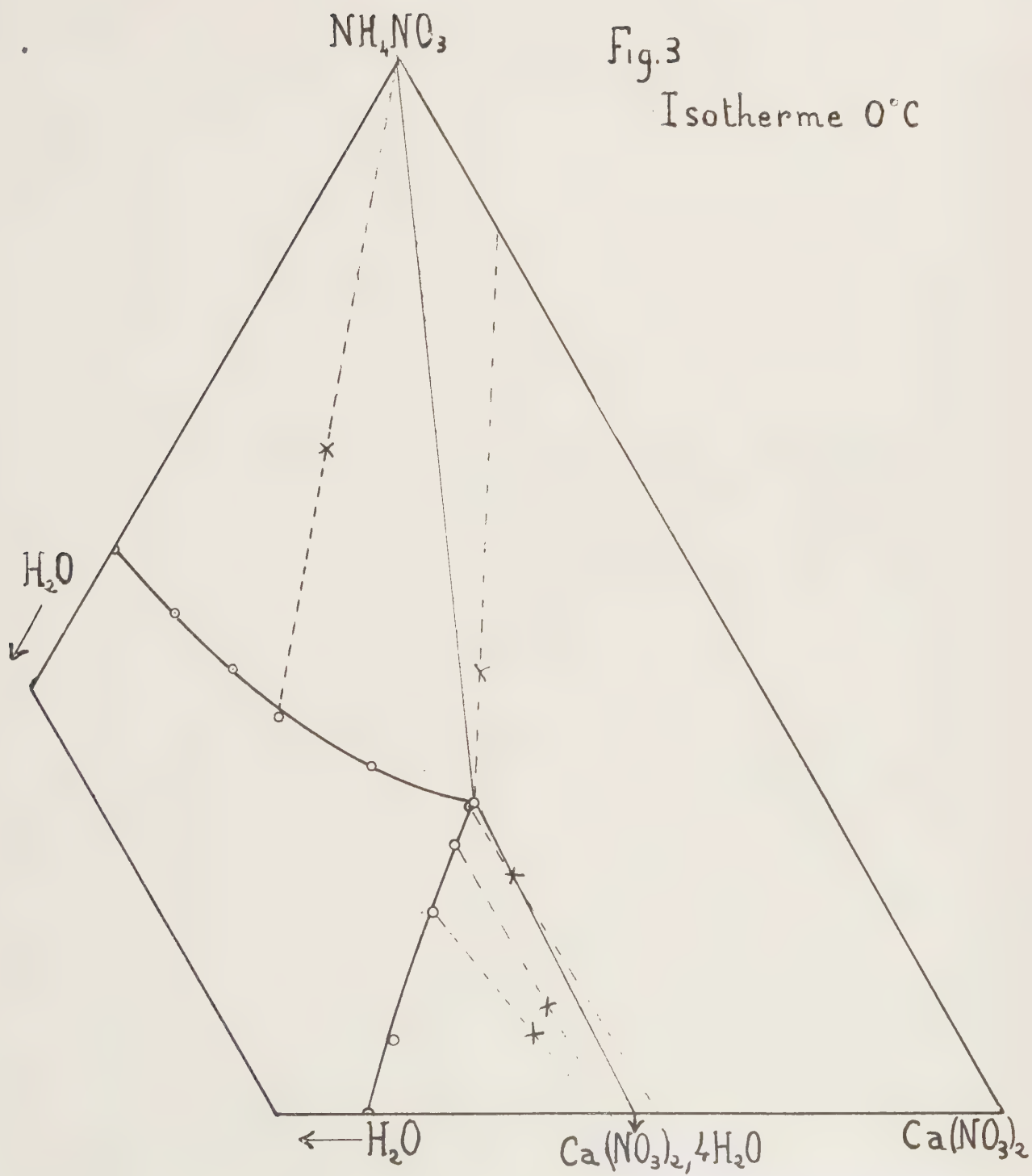


Fig. 4

Densités à 0°C

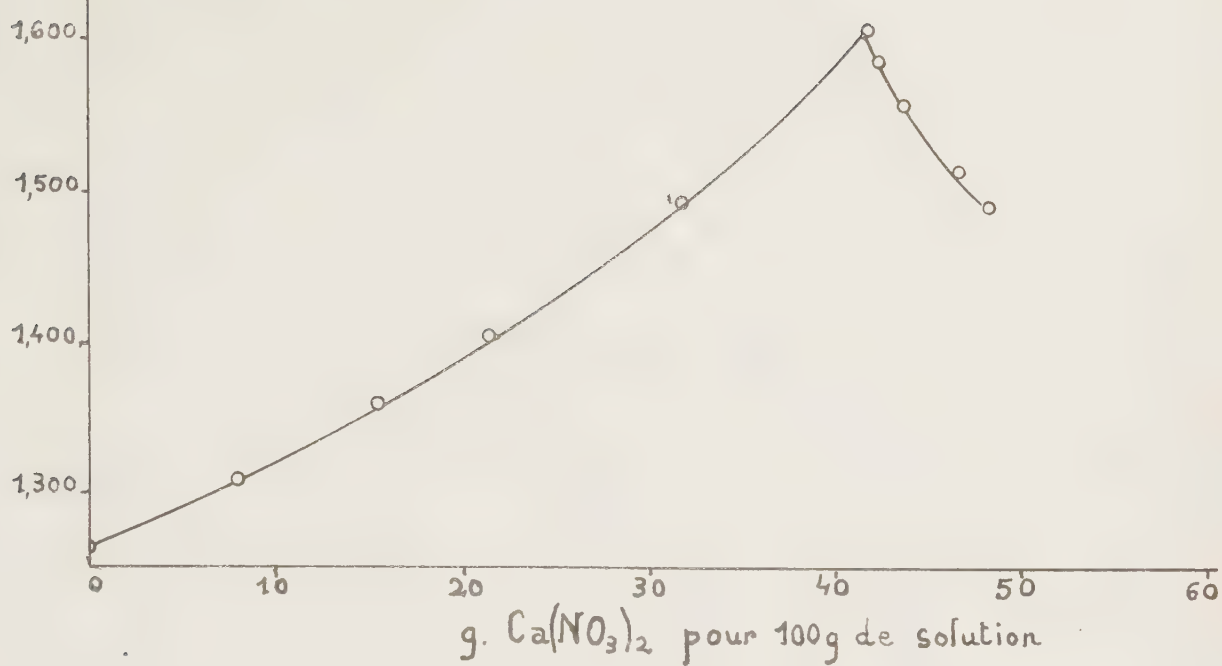
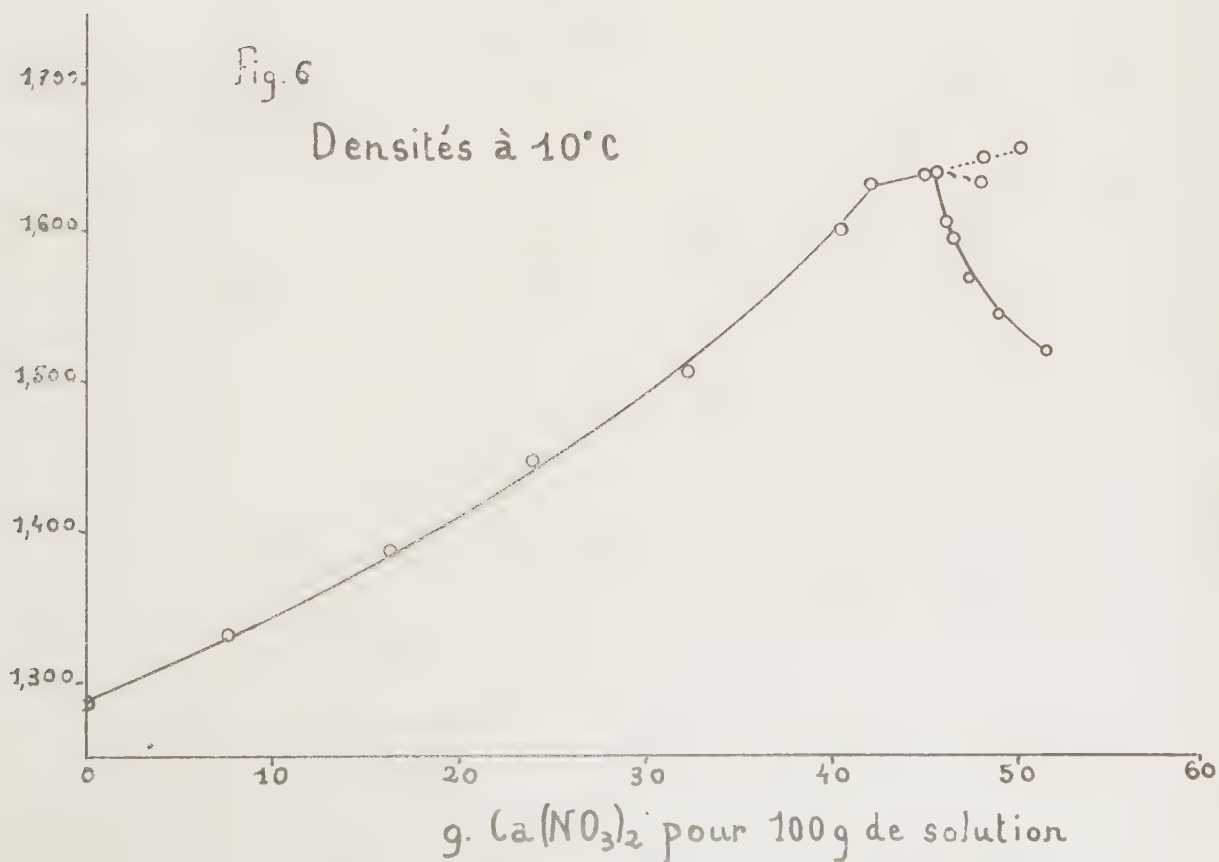


Fig. 6

Densités à 10°C



T A B L E A U I. -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
I	53.6	0	I.2620	NH_4NO_3
2	47.4	8.0	I.3105	- id -
3	42.0	15.4	I.3610	- id -
4	37.8	21.3	I.4065	- id -
5	33.0	31.5	I.4960	- id -
6	29.8	41.4	I.6100	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	29.3	41.2	--	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	25.8	41.9	I.5895	- id -
9	19.1	43.3	I.5600	- id -
10	19.4	43.1	I.5605	- id -
II	7.0	46.4	I.5170	- id -
I2	0	48.0	I.4945	- id -

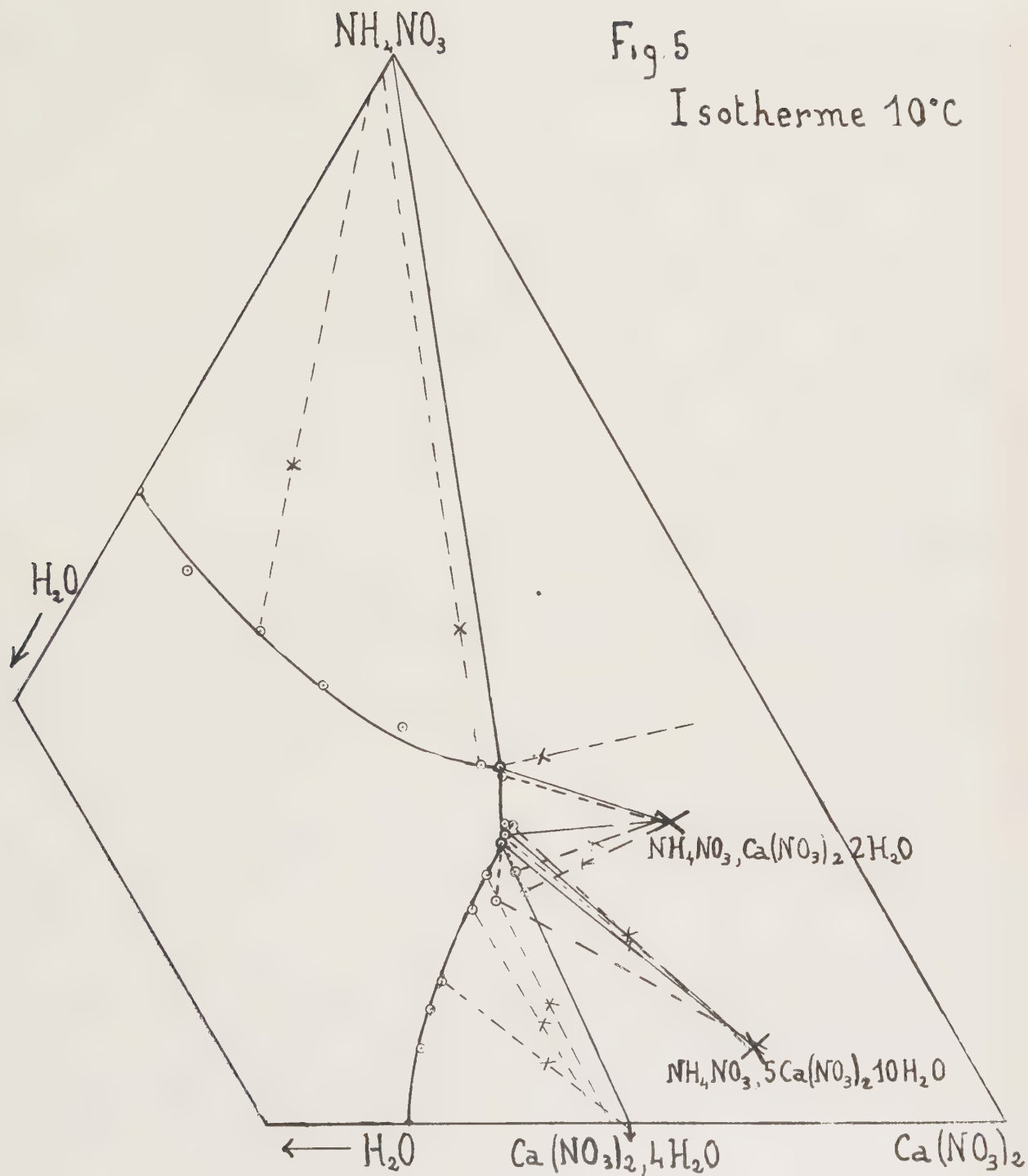
T A B L E A U II. -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
4	37.8	21.3	63.1	12.5
7	29.8	41.4	42.0	35.6
8	29.3	41.2	22.7	48.3
9	25.8	41.9	10.0	57.5
II	19.4	43.1	7.6	57.8

T A B L E A U III. -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
13	59.6	0	I.2860	NH_4NO_3
14	52.5	7.9	I.3310	- id -
15	46.3	16.4	I.3875	- id -
16	41.1	24.0	I.4480	- id -
17	37.3	32.2	I.5180	- id -
18	33.8	40.4	I.6025	- id -
19	33.7	42.0	I.6350	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $2\text{H}_2\text{O}.$
20	32.5	42.7	--	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}.$
21	28.1	45.0	I.6400	- id -
22(inter- polé)	27.4	45.5	I.6415	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
23	27.2	45.5	I.6410	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
24(inter- polé)	26.6	45.6	I.6400	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
25	23.5	46.0	I.6170	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
26	20.2	46.5	I.5970	- id -
27	13.4	47.3	I.5685	- id -
28	10.8	47.9	I.5585	- id -
29	7.3	48.9	I.5460	- id -
30	0	51.5	I.5230	- id -

Fig. 5
Isotherme 10°C



En effet nous n'avons pas pu obtenir les solutions en équilibre d'une part avec le tétrahydrate de calcium et l'hydrate à IOH_2O et d'autre part entre les deux sels doubles. Il s'établit un faux équilibre avec l'un de ces trois sels. Nous avons par contre pu déterminer facilement le point double représentant la solution en équilibre avec le nitrate d'ammonium et le composé dihydraté; il est donc probable qu'il n'existe pas de faux équilibre possible dans ce domaine.

La courbe des densités présente également 4 branches.

La solution qui présente une densité maxima est la solution en équilibre avec les deux sels doubles. La densité comme le point double a été déterminée par interpolation. Les erreurs possibles dans cette détermination graphique sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

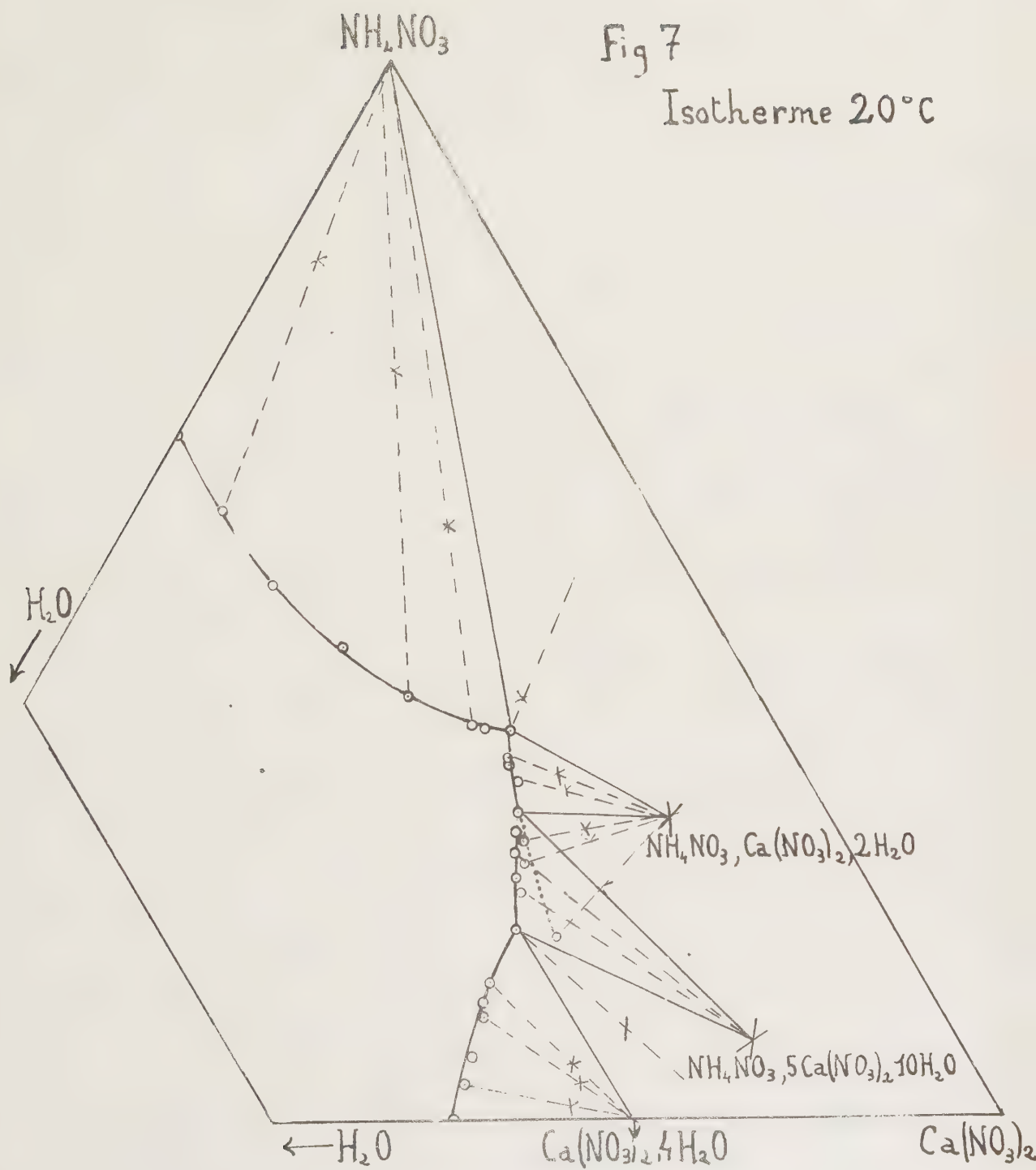
Les densités des solutions en faux équilibre dépassent le maximum obtenu dans la région stable.

ISOTHERME 20° C.

Les valeurs trouvées pour les solubilités et les densités à cette température figurent dans les tableaux VII et VIII. De même qu'à 10° C l'isotherme comporte encore 4 branches (fig.7). Le domaine d'existence du tétrahydrate de calcium a diminué, alors que celui du sel double $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{IOH}_2\text{O}$ a beaucoup augmenté. A cette température nous avons effectivement obtenu le point double limitant les courbes de ces deux sels et nous n'avons pas observé de métastabilité dans cette région.

La partie stable de la courbe du $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas plus importante qu'à 10° C; elle s'est déplacée vers les solutions plus concentrées en NH_4NO_3 . Mais nous avons constaté une importante zone de métastabilité pour ce composé (Tableau IX).

Dans l'essai N° 68 qui a donné un point de la courbe en faux équilibre avec le composé dihydraté nous avons ajouté un cristal du sel double $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{IOH}_2\text{O}$ pour amorcer la cristallisation de ce sel qui devrait constituer la phase stable. La solution a été remise au thermostat pendant 5 jours, puis nous avons analysé la solution et un reste.



T A B L E A U IV. -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
15	46.3	16.4	62.0	11.0
18	33.8	40.4	46.3	32.4
19	33.7	42.0	34.3	44.9
20	32.5	42.7	31.2	47.4
21	28.1	45.0	27.0	52.7
23	27.2	45.5	17.0	61.0
25	23.5	46.0	11.2	57.1
26	20.2	46.5	9.4	57.7
27	13.4	47.3	5.8	59.8

T A B L E A U V. (DOMAINES METASTABLES).

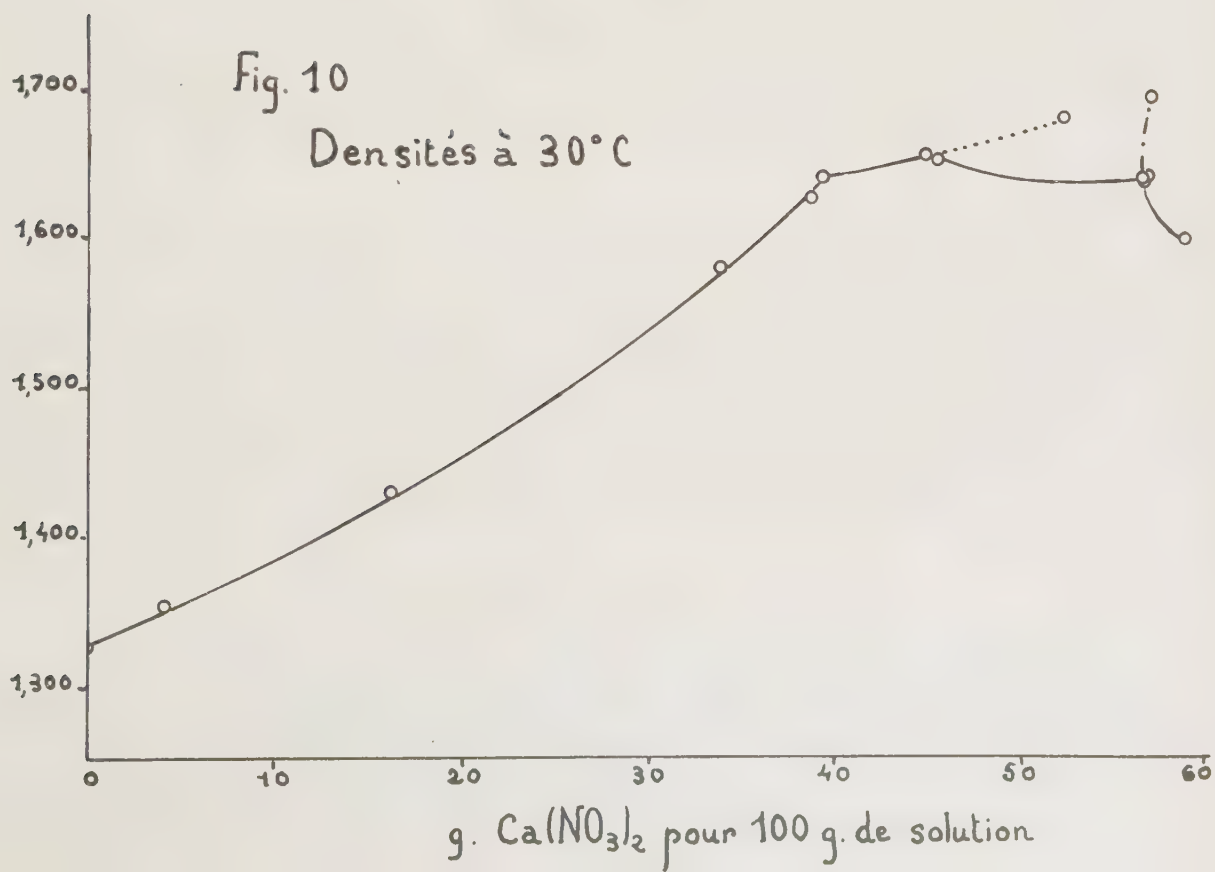
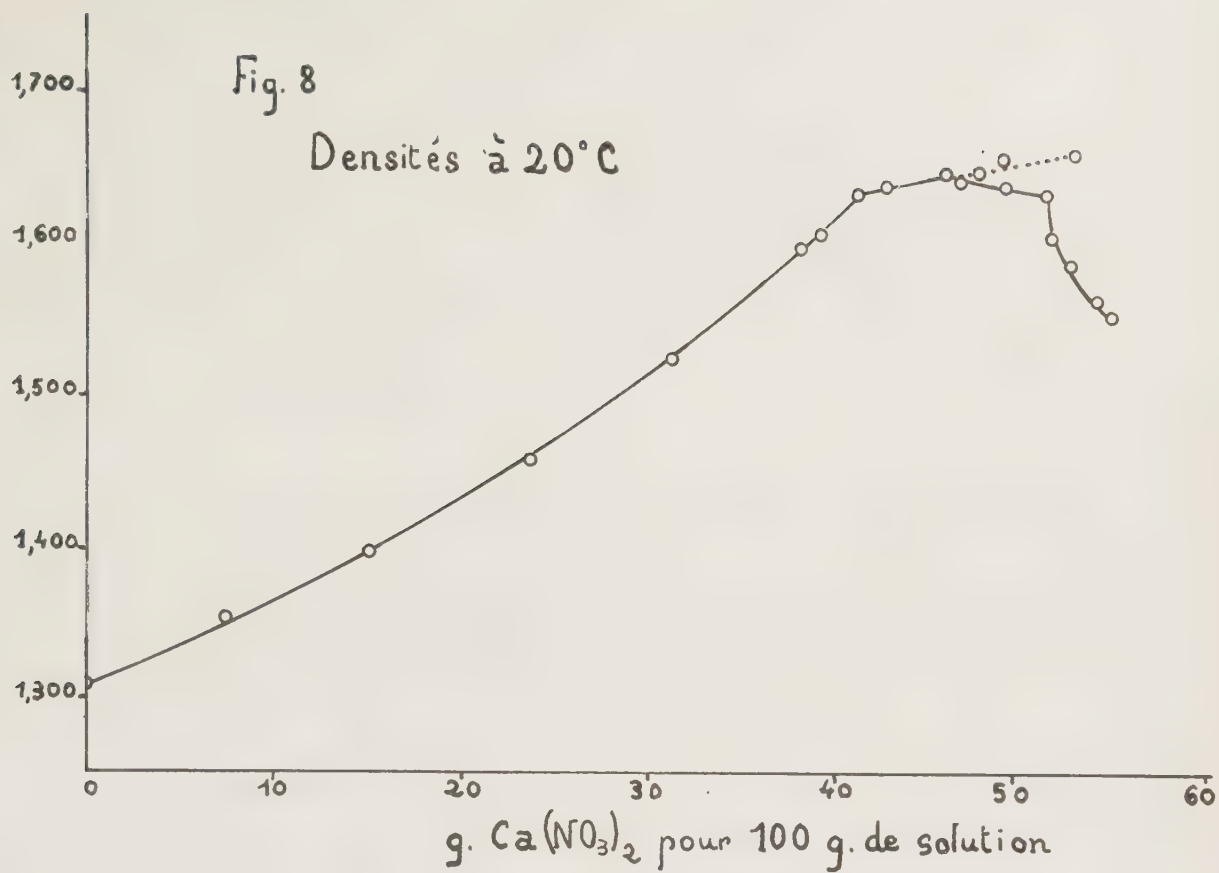
N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
31	27.7	45.9	I.6425	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
32	23.9	48.1	I.6520	- id -
33	22.0	50.0	I.6590	- id -
34	28.1	45.7	I.6425	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
35	26.6	45.6	I.6400	- id -
36	21.0	48.0	I.6360	- id -
37	26.7	45.6	I.6405	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

T A B L E A U VI. (DOMAINES METASTABLES)

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
31	27.7	45.9	28.7	51.7
32	23.9	48.1	26.3	53.2
33	22.0	50.0	24.8	53.1
34	28.1	45.7	18.5	59.0
36	21.0	48.0	13.4	63.8
37	26.7	45.6	11.1	59.3

T A B L E A U VII . -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
38	65.2	0	I.3090	NH_4NO_3
39	58.0	7.4	I.3550	- id -
40	51.0	15.0	I.3990	- id -
41	45.2	23.6	I.4625	- id -
42	40.4	31.1	I.5280	- id -
43	37.5	38.0	I.6010	- id -
44	37.4	39.0	I.6110	- id -
45	37.1	39.5	--	- id -
46	37.0	41.1	I.6380	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
47	34.7	42.1	--	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
48	34.3	41.5	I.6415	- id -
49	33.9	42.8	--	- id -
50	32.3	44.2	--	- id -
51	29.8	45.4	--	- id -
52 (inter-polé)	29.5	45.6	I.6500	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
53	29.0	45.5	I.6480	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
54	28.8	45.6	--	- id -
55	27.5	46.5	I.6465	- id -
56	25.5	47.4	--	- id -
57	23.0	48.8	I.6435	- id -
58	22.6	49.6	--	- id -
59	21.9	49.7	--	- id -
60	18.2	51.0	I.6380	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O} +$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
61	13.3	51.3	I.6095	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
62	11.3	51.6	--	- id -
63	10.0	52.4	I.5920	- id -
64	6.1	53.1	--	- id -
65	3.6	53.9	I.5685	- id -
66	0	54.7	I.5565	- id -



La solution primitive (17. 6g. NH_4NO_3 en équilibre
(54. 6g. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
avec $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a donné après ce nouveau séjour au thermostat les résultats suivants :

Solution A) $(\text{NH}_4\text{NO}_3 = 21.2 \text{ g.}$
 $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 52.1 \text{ g.}$

L'analyse du reste nous a montré que le sel s'était effectivement transformé en $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En plaçant le point A obtenu sur le graphique nous avons constaté qu'il se plaçait en avant de la courbe d'équilibre du sel correspondant. Nous avons alors supposé que la solution A était sursaturée et nous l'avons remise au thermostat. Une seconde analyse fut effectuée après 12 jours d'agitation. Nous obtenions une

Solution B) $(\text{NH}_4\text{NO}_3 = 21.5 \text{ g.}$ en équilibre avec
 $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 50.3 \text{ g.}$

$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ce point B était encore légèrement en avant de la courbe stable mais il s'en était sensiblement rapproché après ce second séjour dans le thermostat. L'équilibre devait donc être très long à s'établir quand on passait du domaine métastable au domaine stable. Même en amorçant avec un cristal correspondant au véritable équilibre. La très grande viscosité de la solution pouvait expliquer cette difficulté d'obtention de l'équilibre.

Le point double qui limite les courbes en équilibre avec le nitrate d'ammonium et le sel $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu effectivement; dans cette région les sels ne présenteraient donc pas de phénomène de métastabilité. Comme à 10°C la courbe des densités (figure 8) comporte trois points anguleux correspondant aux compositions des trois points doubles. Le maximum de densité ($d = 1.6500$) est obtenu pour le point double en équilibre avec les deux composés hydratés. Mais les densités des solutions métastables sont plus élevées encore (de l'ordre de 1.660).

ISOTHERME 30°C .

A 30°C nous avons tracé l'isotherme de solubilité (figure 9) et la courbe des densités (figure 10). Les tableaux X et XI donnent les valeurs trouvées pour ces différentes mesures dans les régions stables, le tableau XII, celles des régions métastables. Le domaine du tétrahydrate de calcium à

T A B L E A U VIII. -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
39	58.0	7.4	81.5	3.4
42	40.1	31.1	71.2	14.9
43	37.5	38.0	56.3	26.6
44	37.4	39.0	48.5	32.1
46	37.0	41.1	40.8	40.0
48	34.6	42.5	32.7	47.5
49	33.9	42.8	32.1	46.6
50	32.3	44.2	31.1	48.7
51	29.3	45.4	29.5	49.8
53	29.0	45.5	22.8	54.3
54	28.8	45.6	18.5	59.8
55	27.5	46.5	20.6	54.3
56	25.5	47.4	18.2	58.8
57	23.0	48.8	18.5	55.6
58	22.6	49.6	15.2	61.9
60	18.2	51.0	8.9	64.4
61	13.3	51.3	5.5	61.8
62	11.3	51.6	5.9	60.0
63	10.0	52.4	3.4	63.2
65	3.6	53.9	1.1	63.7

T A B L E A U IX. (DOMAINES METASTABLES).

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
66	26.7	47.5	I.6535	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
67	24.3	48.8	I.6620	
68	17.6	54.6	I.6635	

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
66	26.7	47.5	27.7	52.6
67	24.3	48.8	26.6	52.8
68	17.6	54.6	22.1	56.0

cette température est moins étendu qu'à 20° C. La courbe stable se prolonge par une portion métastable en équilibre avec le tétrahydrate alors qu'à 20°C nous n'avons pas constaté dans nos essais l'existence de ce sel à l'état métastable.

La zone de stabilité du $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ est beaucoup plus étendue qu'à 20° C. Ayant obtenu un point métastable prolongeant cette courbe dans le domaine de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nous avons déterminé le point double par intersection des branches de courbes correspondant à ces deux sels. Nous n'avons en effet jamais pu obtenir de solution saturée par rapport à ces 2 sels simultanément en raison de leur plus grande facilité à demeurer à l'état métastable.

La partie stable de la courbe du $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'est déplacée vers les concentrations plus grandes en nitrate d'ammonium mais son étendue a peu varié. Par contre la partie métastable observée est beaucoup plus importante et rejoint presque la courbe de métastabilité du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La courbe des densités tracée en fonction de la teneur en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ du mélange présente elle aussi quatre branches différentes, les points anguleux correspondant aux points doubles. Le maximum de densité est obtenu pour la solution en équilibre avec les deux sels doubles. La composition de cette solution a été déterminée par interpolation. Nous avons obtenu deux points :

l'un) $\begin{pmatrix} 33.8 \text{ g. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ 44.8 \text{ g. } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \end{pmatrix}$ représentant une solution

en équilibre avec $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

et l'autre $\begin{pmatrix} 34.0 \text{ g. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ 44.8 \text{ g. } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \end{pmatrix}$

en équilibre avec $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

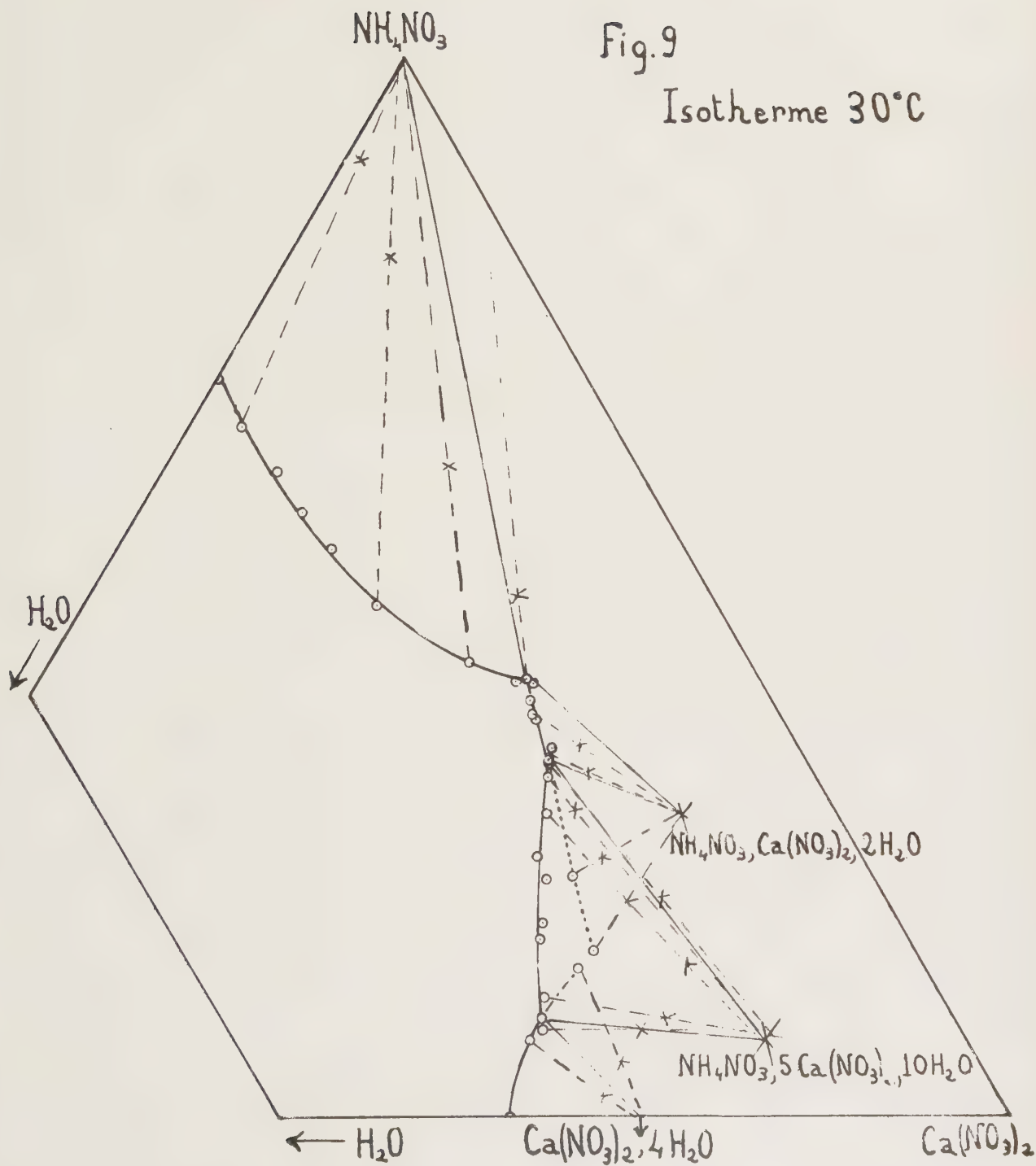
Par interpolation on a $\begin{pmatrix} 33.9 \text{ g. } \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ 44.8 \text{ g. } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \end{pmatrix}$

pour le point double en équilibre avec les deux sels. La solution saturée en équilibre à la fois avec NH_4NO_3 et $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a été obtenue effectivement; il est donc probable qu'il n'existe pas de zone de métastabilité dans cette région de l'isotherme comme pour les autres températures.

Fig. 9

Isotherme 30°C



T A B L E A U X. -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
69	70.0	0	I.3285	NH_4NO_3
70	65.7	4.5	I.3550	- id -
71	61.2	9.3	---	- id -
72	57.6	13.1	---	- id -
73	54.0	17.4	---	- id -
74	48.8	23.7	---	- id -
75	43.3	33.9	I.5810	- id -
76	41.3	38.6	I.6290	- id -
77	41.9	39.3	I.6335	$\text{NH}_4\text{NO}_3 +$ $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$
78	41.5	39.7	---	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$
79	41.1	40.0	---	- id -
80	39.8	40.4	---	- id -
81	38.4	41.3	---	- id -
82	37.9	41.9	---	- id -
83	34.0	44.8	---	- id -
84(inter-polé)	33.9	44.8	I.6570	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
85	33.8	44.3	---	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$
86	32.1	45.6	I.6540	- id -
87	28.9	47.4	---	- id -
88	24.9	48.5	---	- id -
89	24.8	48.6	---	- id -
90	22.6	50.3	---	- id -
91	18.8	52.1	---	- id -
92	17.0	52.9	---	- id -
93	11.6	55.9	---	- id -
94(inter-polé)	9.5	56.7	I.6460	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
95	7.5	56.8	I.645	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
96	0	58.9	I.6000	- id -

T A B L E A U XI. -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
70	65.7	4.5	90.3	1.3
74	48.8	23.7	81.2	8.3
75	43.3	33.9	61.8	23.0
78	41.5	39.7	49.5	34.5
80	39.6	40.4	37.4	46.6
81	38.4	41.3	35.5	46.6
83	34.0	44.8	32.6	48.7
85	33.8	44.8	21.0	60.6
86	32.1	45.6	29.2	49.1
88	24.9	48.5	16.0	63.2
90	22.6	50.3	16.7	60.2
91	18.8	52.1	14.1	66.0
92	17.0	52.9	12.8	62.3
93	11.6	55.9	9.3	65.8
95	7.5	56.8	2.0	65.2

T A B L E A U XII. (DOMAINES METASTABLES). -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	d	Phase solide
97	23.0	52.3	1.6830	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
98	16.0	57.7	--	- id -
99	8.5	57.2	1.6455	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
100	14.3	57.1	1.697	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
97	23.0	52.3	24.8	54.0
98	16.0	57.7	20.5	58.0
99	8.5	57.2	8.3	65.4
100	14.3	57.1	5.6	65.2

ISOTHERME 40° C.

Les tableaux XIII et XIV donnent les résultats obtenus à cette température pour les courbes stables; le tableau XV pour les courbes métastables.

L'isotherme 40° C présente également 4 branches de courbes (figure II). La branche de courbe correspondant au tétrahydrate a un très faible domaine de stabilité. Elle se prolonge en une région métastable plus étendue. Ce phénomène de métastabilité apparaît déjà dans la courbe du système binaire nitrate de calcium-eau : sur ce diagramme la courbe représentant les solutions saturées en tétrahydrate se prolonge au-delà du point double où la solution est en équilibre avec un mélange de tétrahydrate et de trihydrate. Cette courbe présente un maximum à 42°70. point de fusion du tétrahydrate (figure IIbis). Sur la figure II nous voyons que le domaine d'existence du tétrahydrate à 40°C est à l'intérieur d'une courbe dont une partie est stable et l'autre métastable. La partie stable s'étend entre la solution saturée en tétrahydrate, au point de plus faible solubilité, jusqu'au point double où la solution est en équilibre à la fois avec le tétrahydrate et le sel double $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Si l'on part d'une solution saturée contenant par exemple 1% de nitrate d'ammonium en équilibre avec du tétrahydrate on obtient, en ajoutant du nitrate d'ammonium en très faibles quantités, un point de la courbe métastable. En ajoutant de plus grandes quantités de NH_4NO_3 nous obtenons un point de la seconde branche de courbe en équilibre avec $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Nous n'avons donc pu réaliser pratiquement la solution en équilibre avec les deux sels.

Il existe dans la littérature des exemples de métastabilité semblable à celle observée pour le nitrate de calcium tétrahydraté. Ainsi le CaCl_2 possède dans le système binaire eau-chlorure de calcium deux hydrates métastables : le tétrahydrate sous trois formes cristallines $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le dihydrate. BASSET, GORDON et HENSHALL (I4) en étudiant le système ternaire $\text{CaCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ à 25°C ont constaté les courbes métastables correspondant à ces différents hydrates. De même dans le système ternaire $\text{CaCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ à 25°C étudié par BASSET, BARTON, FOSTER and PATEMAN (I5) on retrouve les quatre courbes métastables en équilibre avec les tétrahydrates $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le dihydrate.

La courbe des solutions saturées en $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se prolonge en une courbe métastable en équilibre avec ce même sel. Du fait de ce phénomène de métastabilité nous n'avons pu obtenir effectivement la solution saturée en équilibre avec les deux sels doubles.

Fig. 11

Isotherme 40°C

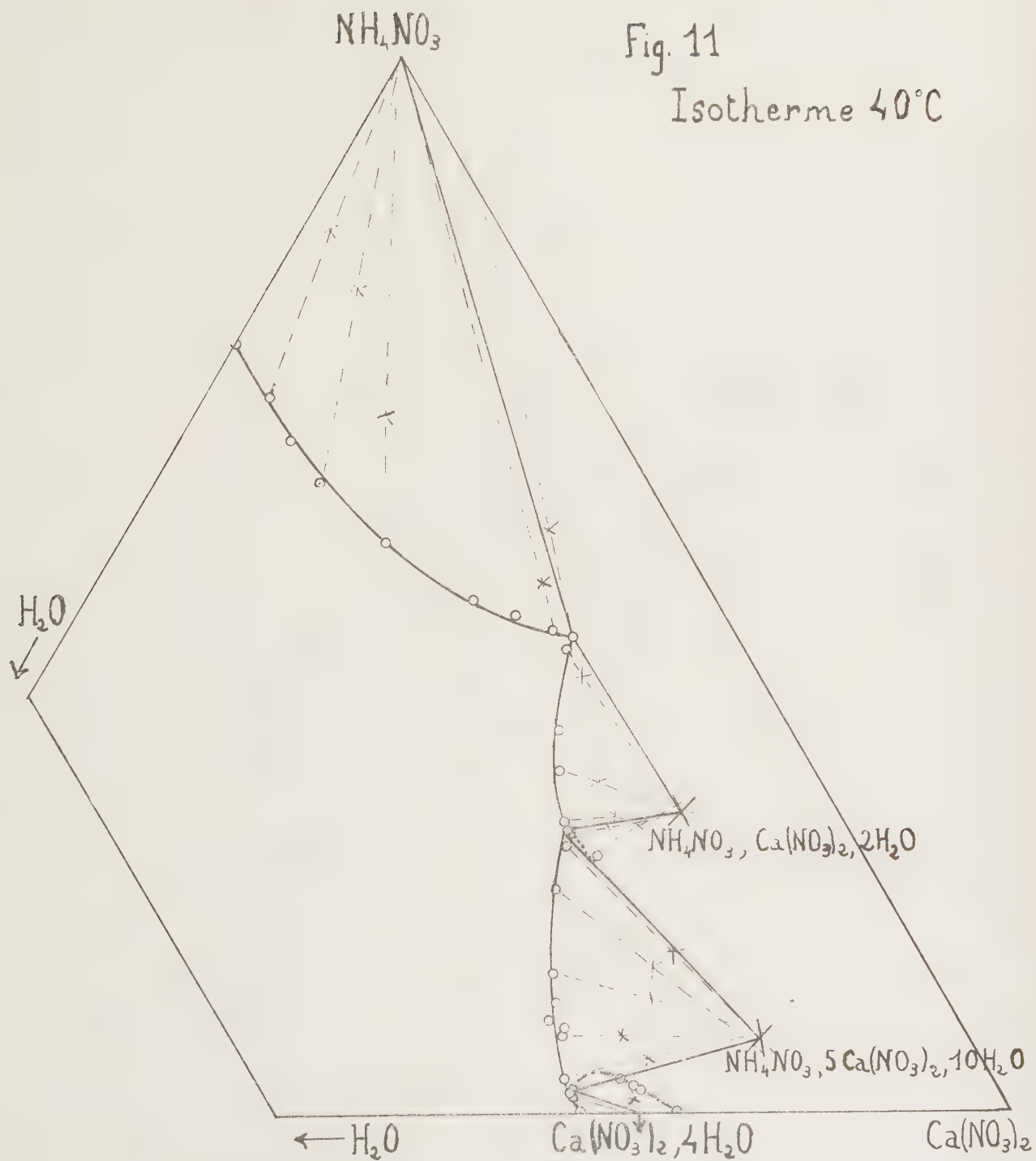


Fig 11^{bis}

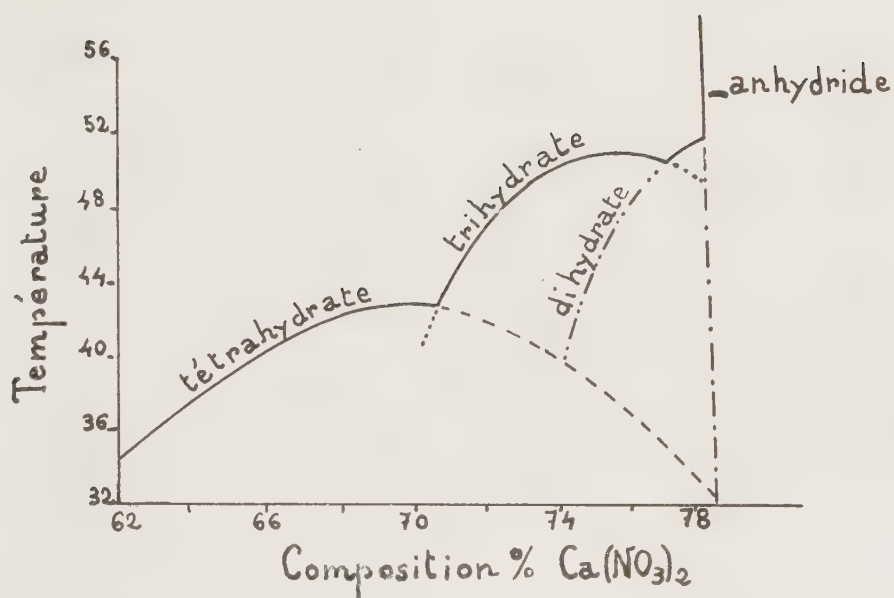


Diagramme de solubilité du nitrate de calcium
(Régions métastables)

T A B L E A U XIII. -

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Phase solide
I01	73.5	0	NH_4NO_3
I02	68.5	5.4	- id -
I03	64.2	9.0	- id -
I04	60.1	13.3	- id -
I05	54.6	21.3	- id -
I06	54.1	21.5	- id -
I07	49.0	31.4	- id -
I08	47.7	35.3	- id -
I09	46.0	39.4	- id -
II0	45.6	41.3	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
III	44.3	41.1	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
II2	36.4	44.8	- id -
II3	32.9	46.8	- id -
II4	27.8	49.4	- id -
II5(inter-polé)	27.0	50.3	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
II6	25.6	50.8	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
II7	21.5	52.0	- id -
II8	13.5	55.9	- id -
II9	10.6	57.3	- id -
I20	9.0	57.8	- id -
I21	8.5	59.1	- id -
I22	7.7	59.4	- id -
I23	3.5	61.5	- id -
I24(inter-polé)	2.0	62.8	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
I25	1.7	63.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
I26	(.3	64.2	- id -
I27	0	64.3	- id -

T A B L E A U XIV. -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
I02	68.5	5.4	85.0	2.4
I04	60.1	13.3	77.4	7.5
I06	54.1	21.5	66.7	15.6
I09	46.0	39.4	50.3	36.2
I10	45.6	41.3	55.6	34.0
I11	44.3	41.1	41.5	44.0
I12	36.4	44.8	34.8	46.5
I13	32.9	46.8	31.4	50.3
I14	27.3	49.4	28.3	53.2
I16	25.6	50.8	15.6	64.5
I17	21.5	52.0	14.0	63.7
I18	13.5	55.9	11.2	64.9
I19	10.6	57.3	9.5	66.4
I20	9.0	57.3	8.5	65.7
I22	7.7	59.4	7.6	64.1
I23	3.5	61.5	5.5	67.3
I25	1.7	63.0	0.6	66.4

T A B L E A U XV. (DOMAINES METASTABLES).-

N° de l'essai	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Phase solide
I28	26.8	50.4	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
I29	24.8	53.8	- id -
I30	2.2	63.8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
I31	3.3	66.1	- id -
I32	2.8	67.6	- id -
I33	2.5	68.4	- id -
I34	0.1	72.1	- id -

N° de l'essai	Solutions		Restes	
	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
I28	26.8	50.4	27.4	53.2
I29	24.8	53.8	27.8	55.3
I30	2.2	63.6	0.6	66.8
I31	3.3	66.1	1.2	
I32	2.8	67.6	1.1	68.4
I33	2.5	68.4	1.6	67.2
I34	0.1	72.1	0.04	69.9

Pratiquement nous avons essayé plusieurs moyens. A une solution saturée en $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nous avons ajouté une faible quantité de nitrate d'ammonium, nous avons obtenu une solution en équilibre avec l'autre sel double. En ajoutant du nitrate de Calcium à la solution saturée en $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on obtient un point de la courbe métastable en équilibre avec ce même sel. Un mélange de deux solutions saturées, toutes deux très voisines du point double mais en équilibre respectivement avec chacun des sels, donne également un point de la courbe métastable. Nous avons donc déterminé le point double par interpolation sur le graphique. Des cas analogues de métastabilité dans lesquels la courbe de solubilité stable se prolonge au delà du point double ont été constatés pour d'autres sels. Ainsi dans le système ternaire $\text{CaCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ la courbe de solubilité du sel double $\text{CaCl}_2, 6\text{HgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ se prolonge en une courbe correspondant à des équilibres métastables (I5) le même phénomène apparaît aussi pour les sels doubles $\text{HgCl}_2, 3\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{SrCl}_2, 6\text{HgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SrCl}_2, 3\text{HgCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$ donnent des courbes analogues.

Le point commun aux courbes du NH_4NO_3 et du $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu pratiquement. Mais dans cet essai (II0) on a constaté qu'à la décantation, la phase solide se rassemble à la surface. La densité de la solution est donc plus élevée que celles des solides en équilibre avec elle. Pour effectuer le prélèvement de solution, nous avons, à l'aide d'une spatule "écrémé" le mieux possible la solution. Puis nous avons plongé une pipette chauffée au fond du liquide pour éviter d'entraîner les quelques cristaux qui surnageaient encore. Plusieurs prises d'essai nous ont donné des résultats concordants pour la composition de la solution.

Les résultats obtenus pour le réseau d'isothermes sont représentés graphiquement sur la figure I2. Nous n'avons fait figurer sur ce graphique que les régions stables de chaque isotherme.

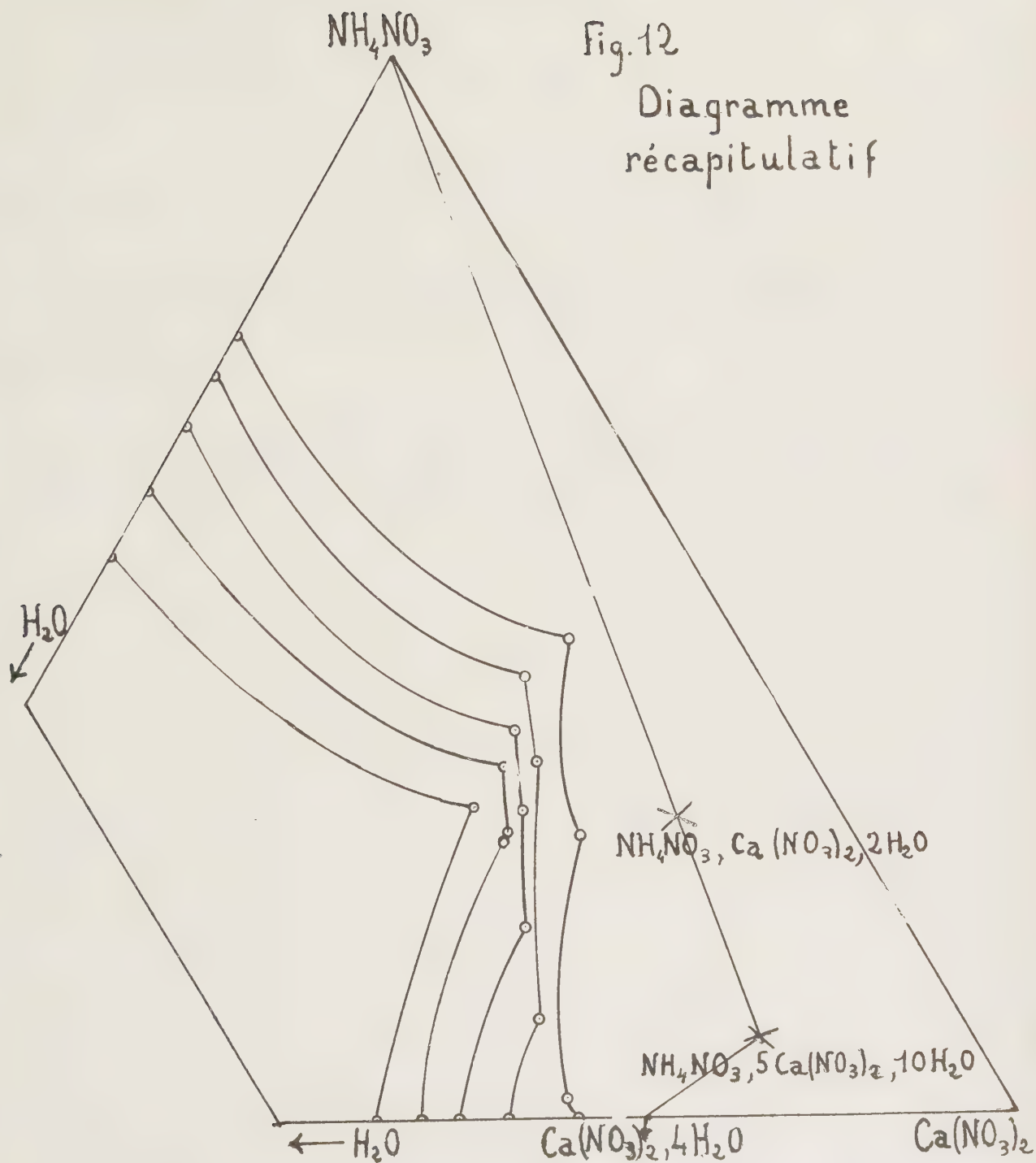
Les quatre isothermes 10, 20, 30 et 40°C se composent de quatre branches correspondant respectivement aux solutions saturées en

- a) NH_4NO_3 ; b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$;
d) $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

La région de stabilité du sel double d) diminue avec la température pour disparaître complètement à 0°C.

Fig. 12

Diagramme
récapitulatif



Le domaine de stabilité du sel double c) ne varie pas sensiblement entre 40 et 30° C.; il se déplace vers les solutions plus concentrées en nitrate d'ammonium. Puis quand la température s'abaisse il diminue rapidement : à 10° C il est extrêmement réduit et à 0° C il a complètement disparu.

A 0° C il ne reste plus, comme phases solides, que du NH_4NO_3 et du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Le domaine d'existence du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ diminue à mesure que la température augmente; il est excessivement réduit à 40° C ce qui s'explique puisque ce sel fond à 42°7 C.

Au delà des droites joignant le point représentant le sel $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ respectivement au point NH_4NO_3 et au point $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$, il n'existe plus de solution : c'est le domaine du solide.

On remarquera en particulier à quel point le domaine des solutions saturées en NH_4NO_3 et $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ se trouve réduit à la température de 40° C. -

D E U X I E M E P A R T I E .

=====

E T U D E

DES SELS DOUBLES HYDRATES.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les diagrammes de solubilité qui viennent d'être décrits dans la première partie de notre travail mettent donc en évidence l'existence de deux sels doubles hydratés :



dans le système eau-nitrate de calcium nitrate d'ammonium, pour le domaine de température exploré (0-40° C).

En dehors de ces hydrates, du nitrate d'ammonium anhydre et du nitrate de calcium tétrahydraté, aucune autre phase solide n'est susceptible de cristalliser entre 0 et 40°C.

Comme nous l'avons rappelé dans l'Introduction, ces sels doubles hydratés sont signalés dans la littérature mais leur étude est assez superficielle. Nous avons donc estimé qu'il serait intéressant de préciser la nature de ces combinaisons ternaires, d'une part au point de vue de leur stabilité à la chaleur, d'autre part au point de vue de leur structure.

Il existe en effet une très grande différence de stabilité entre le nitrate de calcium et le nitrate d'ammonium; on pouvait donc se demander si, à l'état de sel double, combinaison définie, le sel d'ammonium serait plus ou moins sensible à l'action de la chaleur.

Il était également important de connaître la solidité de l'eau d'hydratation et par conséquent d'étudier la possibilité d'obtention des sels anhydres correspondant aux deux sels doubles hydratés mis en évidence.

Enfin le nitrate d'ammonium présente, on le sait, de nombreuses transformations allotropiques bien souvent étudiées. L'individualité de ce nitrate dans les sels doubles mentionnés était-elle conservée au point de retrouver dans ces combinaisons les transformations allotropiques de ce sel ?

A toutes ces questions nous avons essayé de répondre par une série d'expériences dont les résultats font l'objet de la deuxième partie de ce travail.

L'analyse thermogravimétrique devait nous préciser les conditions de stabilité de nos sels doubles hydratés vis-à-vis de la chaleur, tandis que la recherche de leurs points de transformations allotropiques était effectuée par dilatométrie. Un dernier examen de nos différents sels hydratés et anhydres aux rayons X a permis une comparaison utile de leurs structures avec celles des sels simples.

I. - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

--:--:--:--:--:--:--

I). - APPAREIL UTILISE.

L'instrument de choix pour réaliser une pesée continue en fonction du temps, à température fixe ou variable et à la pression atmosphérique est la thermobalance à enregistrement photographique. Nous avons utilisé l'appareil de CHEVENARD (construit par les Aciéries d'Imphy) dont nous ne rappellerons que brièvement le principe puisqu'il s'agit d'un instrument très répandu aujourd'hui.

Le fléau d'une balance sensible est suspendu par deux fils de tungstène qui réalisent une articulation sans frottement solide.

Les deux bras du fléau sont inégaux; à l'extrémité du bras le plus long est fixé un petit miroir circulaire concave. Derrière celui-ci un contre poids mobile permet d'obtenir au début de chaque opération la position désirée du fléau. L'extrémité du petit bras soutient, par un fil de tungstène, une tige de quartz lestée dont la partie supérieure peut supporter un creuset. Cette tige pénètre librement à l'intérieur d'un four électrique vertical, placé au dessus de la balance; cette dernière est ainsi soustraite aux courants d'air chauds. Deux amortisseurs à huile empêchent la tige de quartz d'acquérir un mouvement pendulaire. Une variation de masse du produit placé dans le creuset incline le fléau et l'image ponctuelle d'une source lumineuse réfléchiée par le miroir subit un déplacement vertical qu'on peut admettre proportionnel à la variation de masse par approximation des petits angles. La sensibilité d'un tel dispositif est réglable par déplacement du centre de gravité de l'équipage au moyen d'un contre poids : comme ordre de grandeur on choisit souvent la sensibilité correspondant au déplacement du spot lumineux de 50 mm. environ pour 100 milligrammes de surcharge. Le spot lumineux inscrit la courbe de variation de poids sur un papier photographique enroulé sur un cylindre vertical animé d'une vitesse de rotation uniforme grâce à un mouvement d'horlogerie. Nous avons utilisé en général la vitesse d'un tour en 3 heures; lorsque cette durée était insuffisante pour l'enregistrement complet du phénomène étudié, on maintenait le cylindre de rotation plus longtemps et les différents tronçons de courbe s'enregistraient les uns en dessous des autres. Il était naturellement très facile de les remettre ensuite bout à bout, ce qui a été fait pour la plupart des courbes qui seront données plus loin.

Lorsque les expériences sont faites à température régulièrement croissante, celle-ci est repérée de temps en temps par un thermomètre dont le réservoir est placé au voisinage immédiat du creuset, sans le toucher; des traits de repère correspondant à ces températures, peuvent alors être marqués sur l'enregistrement au moyen d'un vibreur automatique qui démasque, à côté du spot, un faisceau lumineux plus large.

Le chauffage du creuset est réalisé au moyen d'un four tubulaire à résistance pouvant être déplacé verticalement au moyen de glissières et équilibré par un contre poids. Ce four est muni d'un dispositif de régulation permettant soit de le maintenir à température constante, soit de faire décrire un cycle thermique imposé. Dans nos essais à température croissante nous avons choisi un gabarit du système de régulation permettant de faire monter linéairement la température de 400° en six heures. Pour d'autres essais, dits "isothermes", la température était amenée à sa valeur constante (à 2° près) par une montée linéaire à la même vitesse que précédemment. La quantité de sel utilisé dans nos expériences était choisie de façon telle que la perte de poids maximum soit de 0,350 gr. environ.

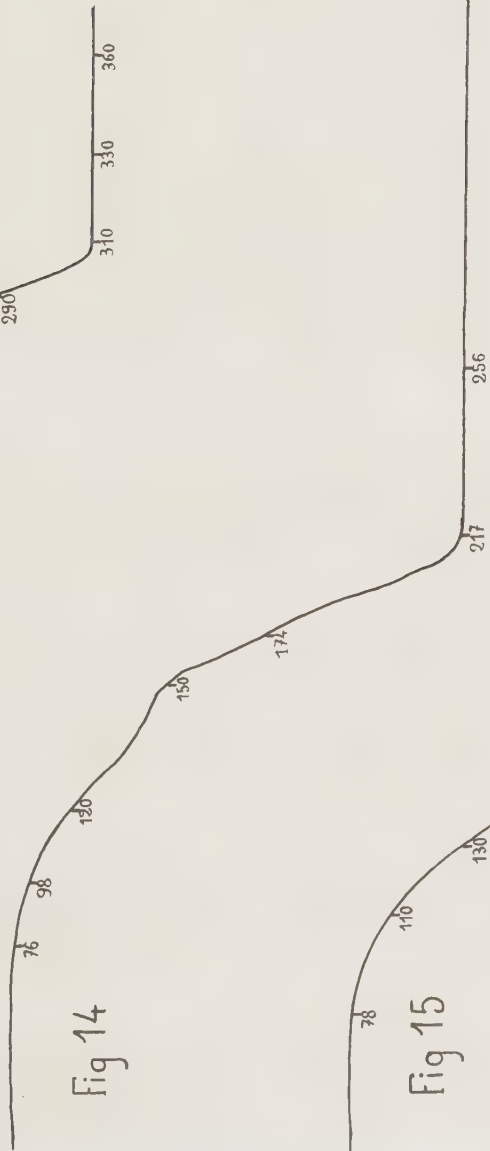
2). - RESULTATS. -

Il importait d'abord, à titre comparatif, d'examiner à la thermobalance les sels simples NH_4NO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, à partir desquels avaient été formés nos sels doubles hydratés.

LE NITRATE d'AMMONIUM porté linéairement de la température ordinaire à 400° en 6 heures commence à se décomposer vers 210°

La courbe d'analyse thermogravimétrique (Fig. I3) présente en effet un palier horizontal jusque vers 210° ; puis ensuite, la décomposition s'accélère, la courbe est très dressée jusque vers 310° , température à laquelle le palier horizontal se rapporte au poids du creuset vide comme il a été facile de le vérifier.

LE NITRATE DE CALCIUM TETRAHYDRATE chauffé d'abord régulièrement jusqu'à 400° en 6 heures nous a donné la courbe de la figure I4. Nous savons que ce sel se dissout d'abord dans son eau de cristallisation à $42^{\circ}7$ mais jusque vers 70° cette solution ne s'évapore pas sensiblement comme le prouve la première partie horizontale de la courbe. A partir de 70° la concentration de la solution commence avec une vitesse d'abord croissante

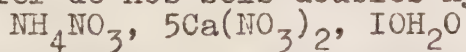


et vers 150° la déshydratation devient moins rapide. Nous avons en effet rappelé (p.5) qu'à la température de 151° le sel anhydre commence à précipiter et qu'un équilibre invariant s'établit entre la solution saturée, le sel anhydre et la vapeur. Le palier incliné que l'on remarque alors sur la courbe d'analyse thermogravimétrique caractérise l'apparition de cet équilibre invariant : le nitrate de calcium précipite, comme on le sait, en absorbant de la chaleur, ce qui ralentit l'échauffement de la masse. Mais la température du four continuant à monter, l'évaporation de la solution s'accélère à nouveau et la courbe accuse une chute régulière jusque vers 230° où, le sel anhydre demeurant seul dans le creuset, un palier horizontal apparaît. L'essai n'ayant pas été poursuivi au delà de 400° , il ne pouvait être question d'observer la décomposition de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ qui commence vers 500° seulement. BASSET & TAYLOR (4) signalent que l'on peut obtenir le nitrate anhydre par chauffage du tétrahydrate à 150° ; ceci est parfaitement exact à condition de chauffer la solution suffisamment longtemps comme le montre la courbe de la Fig. 15 où nous avons laissé le four monter régulièrement d'abord jusqu'à 150° puis maintenu cette température fixe pendant 5 heures; la déshydratation se poursuit alors régulièrement mais la courbe de perte de poids descend très lentement et le palier du sel anhydre ne serait atteint qu'après cinq heures.

Lorsque, après une montée régulière de la température jusqu'à 160° , nous maintenons le four à cette température, la déshydratation est, comme il fallait s'y attendre, plus rapide, pourtant la courbe de la fig. 16 obtenue dans ces conditions montre que le palier du sel anhydre est encore long à obtenir.

Il sera donc beaucoup plus expéditif, quand on voudra préparer du sel anhydre à partir du tétrahydrate, de chauffer ce dernier entre 250 et 300° , en élevant progressivement la température au début et en agitant la masse pour éviter les projections au cours de l'ébullition de la solution.

Le premier de nos sels doubles hydratés



a fait l'objet d'un certain nombre d'essais à la thermobalance dont nous ne retiendrons que deux courbes d'interprétation évidente.

Le composé a d'abord subi une élévation de température linéaire de 400° en six heures à partir de la température ambiante. La courbe obtenue dans ces conditions (Fig. 17) présente, jusque vers 120° , une partie légèrement descendante qui correspond au départ de l'eau d'hygroscopie du sel utilisé, celui-ci étant très sensible à l'humidité atmosphérique. En outre nous avons observé que ce sel se dissout dans son eau de cristallisation à 97° . Entre 120 et 160° environ un palier horizontal déterminant les limites de stabilité du sel double hydraté exempt d'eau d'hygroscopie. Puis, à partir de 160° et

Fig 16

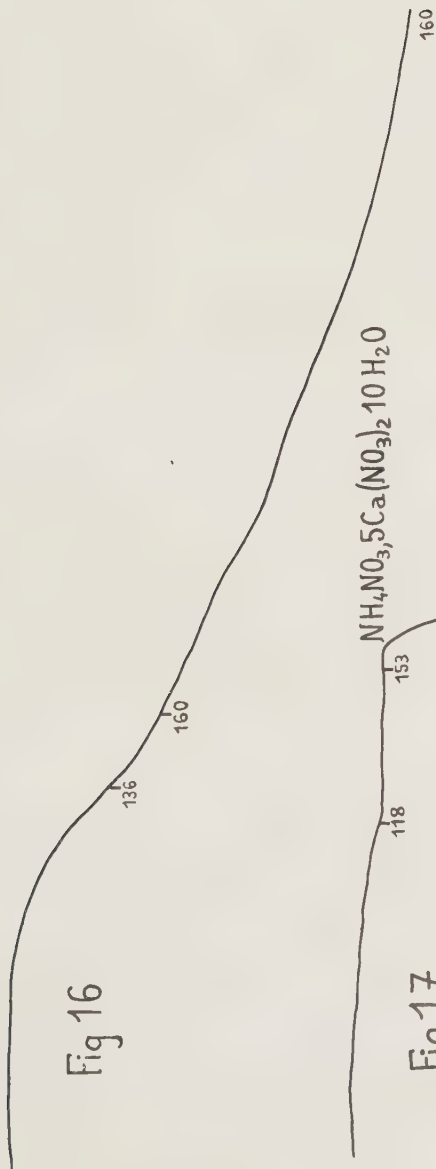


Fig 17

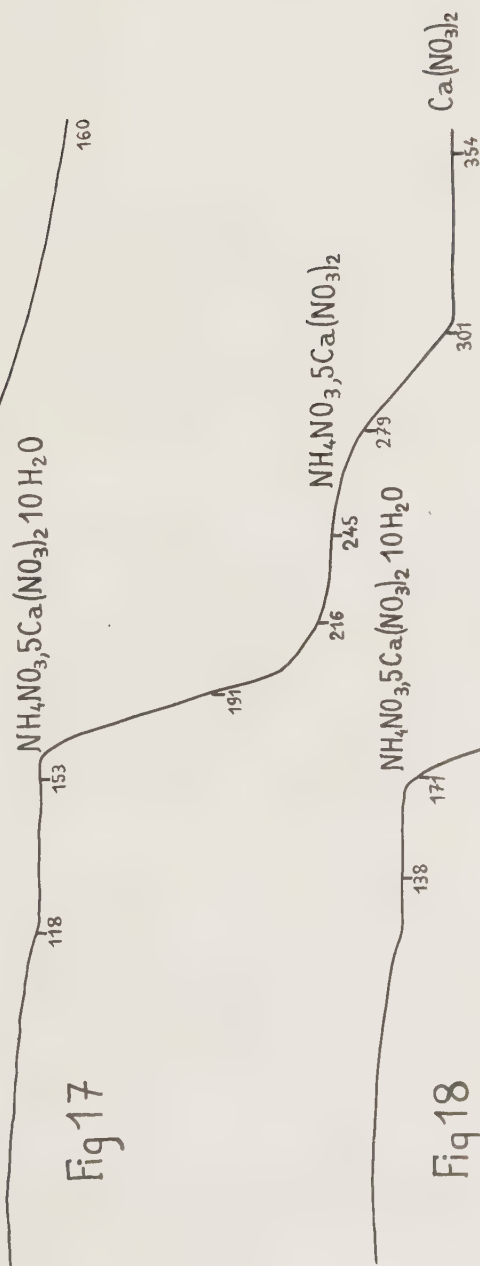
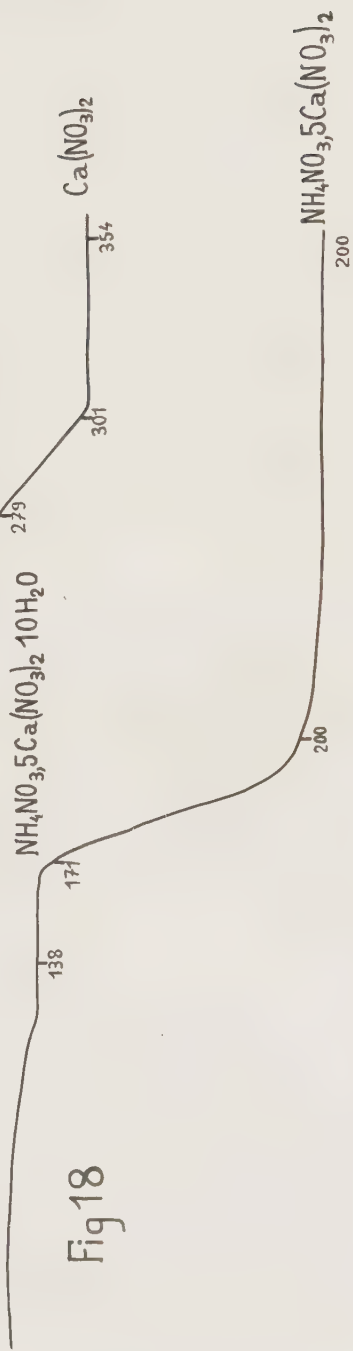


Fig 18

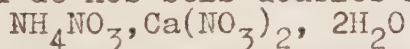


jusque vers 210° environ le sel perd ses 10 molécules d'eau d'hydratation et la courbe traduit la perte de poids correspondante par une descente régulière et assez rapide. Vers 210° un palier incliné s'amorce qui correspondrait au sel double anhydre mais, la température continuant à s'élever, ce sel double subit une décomposition entre 220 et 310° c'est à dire dans les mêmes limites que le nitrate d'ammonium pur. A partir de 310° le palier horizontal obtenu caractérise le nitrate de calcium anhydre.

Pour bien préciser les conditions d'obtention du sel double anhydre $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ indiquées déjà dans cette première courbe nous avons soumis le tétrahydrate humide à des chauffages "isothermes". Ainsi, la courbe de la figure I8 a été obtenue par une élévation de température d'abord régulière jusqu'à 200° et maintien ensuite de cette température (à 2° près) constante pendant 3 heures. Le début de cette courbe reproduit d'abord exactement celui de la figure I7, mais comme on ne dépasse pas 200° , le sel d'ammonium ne subit aucune décomposition et on observe, à partir de cette température, un long palier horizontal qui correspond exactement à la formule du sel double anhydre, stable par conséquent à 200° . D'autre part, ce sel ne fond pas avant sa température de décomposition.

Les deux courbes précédentes montrent donc qu'il est facile d'obtenir : 1 $^{\circ}$) le sel double hydraté par chauffage entre 120 et 160° ; 2 $^{\circ}$) le sel double anhydre par chauffage du précédent vers 200° . D'autre part cette dernière température ne doit pas être dépassée si l'on ne veut pas risquer de décomposer le sel double. Enfin, le domaine de décomposition de ce dernier coïncidant avec celui du nitrate d'ammonium pur, on peut en déduire qu'au point de vue stabilité à la chaleur, le nitrate d'ammonium dans la combinaison $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ se conduit comme s'il était à l'état libre.

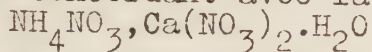
Le second de nos sels doubles hydratés,



a été lui aussi essayé à la thermobalance dans différentes conditions. Une première courbe reproduite sur la figure I9 a été obtenue par un échauffement régulier du creuset jusqu'à 400° , en six heures. Nous avons constaté que ce composé se dissout dans son eau de cristallisation vers 50° . Le sel extrêmement hygroscopique conserve son humidité jusqu'à 75° environ comme le prouve un premier palier horizontal de la courbe; puis à partir de cette température l'eau s'élimine régulièrement jusque vers 150° sans qu'on puisse déceler la moindre inflexion correspondant au dihydrate sec : une partie de l'eau d'hydratation s'élimine donc en même temps que l'eau d'hygroscopie, phénomène tout à fait semblable à celui observé pour le nitrate de calcium tétrahydraté (Fig. I4). Pour ces deux hydrates, l'eau d'hydratation ne paraît pas plus solidement fixée que l'eau d'hygroscopie.



Entre 150° et 195° un ralentissement très net de la déshydratation se manifeste; l'ordonnée de la partie moyenne de ce palier incliné concordant avec la formule du monohydrate



Puis au delà de 195° la déshydratation s'accélère à nouveau jusque vers 220° où l'on observe sur la courbe une inflexion qui sans être aussi marquée que dans le cas du premier sel double (Fig. I7) pourrait cependant faire penser à l'obtention du sel anhydre dans cette zone de température.

Enfin au delà de 250° une perte de poids de plus en plus rapide correspondant à la décomposition du nitrate d'ammonium, nous amène au nitrate de calcium anhydre caractérisé par un palier horizontal de la courbe commençant à 320°.

Afin de mieux comprendre la signification des différentes anomalies remarquées sur la courbe précédente, nous avons procédé à quelques essais "isothermes".

En premier lieu la possibilité de préparer le sel double anhydre $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auquel paraissait correspondre l'inflexion à 220° méritait d'être étudiée de plus près. Puisque le nitrate d'ammonium commençait dans les essais précédents (fig. I3 et I7) à se décomposer entre 210 et 220°, il était indiqué d'effectuer un essai "isotherme" à 200° pour éviter cette décomposition. On a donc chauffé le sel $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de façon à obtenir d'abord en 3 heures une montée linéaire de la température jusqu'à 200° et maintenu ensuite cette température constante pendant 5 heures. La courbe obtenue (fig. 20) descend continuellement : aucun palier n'indique l'existence du sel anhydre. Un autre essai dans lequel le même régime d'échauffement avait été choisi, mais où le cylindre d'enregistrement tournait beaucoup plus lentement (1 tour en 24 h.), a donné la courbe de la figure 21 qui confirme l'expérience précédente et montre que l'échantillon perd continuellement du poids pendant les 13 heures de chauffage à 200°. Le segment vertical a b correspond au départ théorique des 2 molécules d'eau d'hydratation. La seule interprétation que nous puissions donner de ces courbes (fig. 20 et 21) c'est d'admettre que le nitrate d'ammonium se décompose, dans ce sel double, déjà à la température de 200°, c'est à dire plus bas qu'à l'état pur; il est même vraisemblable que sa décomposition commence avant le départ complet de l'eau d'hydratation.

En second lieu, nous avons remarqué sur la courbe de la figure I9 un palier incliné entre 150 et 195° que l'on pouvait attribuer à la formation transitoire du sel double monohydraté. Afin de nous en assurer, nous avons conduit un essai "isotherme" en portant d'abord par un chauffage progressif le sel à 175° et en maintenant cette température constante (à 2° près) pendant 7 heures. La courbe obtenue (fig. 22) comporte

Fig 22



Fig 23

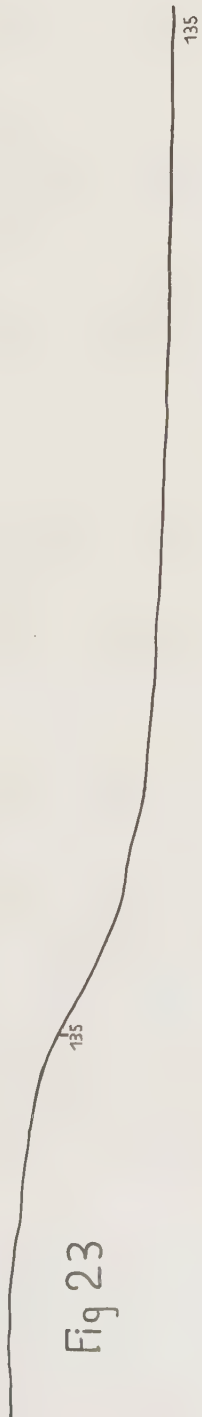


Fig 24



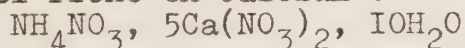
effectivement un palier horizontal assez long correspondant au monohydrate $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ qui avait été pressenti, mais ce sel est néanmoins instable à cette température puisque, au bout d'une heure environ, le produit recommence à perdre lentement du poids.

Qu'il s'agisse donc du monohydrate ou du dihydrate, l'eau d'hydratation n'est pas solidement fixée sur ce sel double. Nous pouvons encore en apporter des preuves supplémentaires en reproduisant les courbes d'essais "isothermes", à 135° (fig. 23) et à 150° (fig. 24). Dans ces deux cas on constate des paliers presque horizontaux qui ne correspondent pas à un hydrate défini mais indiquent simplement que la déshydratation est très lente à ces températures. Signalons enfin l'allure curieuse d'une courbe de déshydratation effectuée pendant 136 heures à 130° , courbe que nous ne pouvons reproduire en raison de la difficulté de son dessin. Dans ce cas nous avons observé que la perte de poids tendait vers une valeur sensiblement constante pendant une douzaine d'heures environ, puis s'accroissait à nouveau, demeurait à nouveau sensiblement constante et ainsi de suite; il se produit donc à cette température relativement basse, une déshydratation lente, d'ailleurs "rythmique", dont nous n'avons pu, jusqu'à présent, trouver une interprétation plausible.

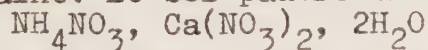
3). - CONCLUSIONS. -

L'analyse thermogravimétrique des sels simples et des sels doubles que nous avons examinés permet de dégager les conclusions essentielles suivantes : Le nitrate d'ammonium pur se décompose à partir de 210° ; le nitrate de calcium tétrahydraté perd ses 4 molécules d'eau avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée, sans passer par des hydrates intermédiaires.

Les deux sels doubles hydratés se comportent très différemment : le sel riche en calcium :



peut être séché entre 120 et 160° et obtenu anhydre par chauffage à 200° . Nous avons d'autre part constaté que l'eau d'hydratation peut être complètement éliminée par chauffage à l'étuve à 60° pendant une semaine. Le sel pauvre en calcium



ne peut être séché par chauffage même à basse température; au cours de sa déshydratation il semble, par contre, passer par le stade monohydrate mais le sel anhydre n'a jamais pu être obtenu car la décomposition s'amorce avant l'élimination totale de l'eau d'hydratation.

Toutes ces expériences ont été faites à la pression atmosphérique car la thermobalance décrite ne nous permettait pas d'opérer dans d'autres conditions. Mais nous sommes persuadés que des essais analogues, effectués sous vide, seraient d'un très grand intérêt et permettraient sans doute d'éliminer les différentes molécules d'eau des sels doubles beaucoup plus graduellement. -

II. - E S S A I S D I L A T O M E T R I Q U E S .

-:-:-:-:-:-:-:-

I). - POLYMORPHISME du NITRATE d'AMMONIUM .

Le nitrate d'ammonium présente un nombre respectable de transformations allotropiques qui ont été souvent étudiées. On admet aujourd'hui l'existence de six formes énantiotropes dont l'une n'est stable qu'à des pressions supérieures à 9000 atmosphères. Si nous nous bornons à l'examen des formes stables à la pression atmosphérique, nous rencontrerons, à partir du point de fusion ($169,6^{\circ}$) du sel :

la forme I cubique stable de $169,6^{\circ}$ C. à $125,2^{\circ}$ C.
la forme II quadratique stable de $125,2^{\circ}$ C. à $84,2^{\circ}$ C.
la forme III monoclinique stable de $84,2^{\circ}$ C à $32,3^{\circ}$ C.
la forme IV rhomboédrique stable de $32,3^{\circ}$ C à -18° C
la forme V quadratique stable en dessous de -18° C.

Il y a lieu d'ajouter à ces transformations du premier ordre correspondant à un changement de réseau cristallin, une transformation du second ordre (point λ) sans changement de phase, que l'on remarque dans la plupart des sels d'ammonium. Cette dernière, caractérisée par un maximum très accentué de la chaleur spécifique, est située à $-60,4^{\circ}$ C. pour le nitrate.

EARLY & LOWRY (16) entre autres, ont étudié les domaines d'existence des trois premières formes. Pour déterminer les points de transformation $125,2^{\circ}$ C et $84,2^{\circ}$ C., ces auteurs ont fait usage de l'analyse thermique; les difficultés qu'ils ont éprouvées provenaient du fait que la vitesse de transformation est nulle au point de transition et demeure très faible dans un intervalle de plusieurs degrés de part et d'autre de ce point; les paliers de chauffage et de refroidissement obtenus sans précautions spéciales étaient peu nets et distants de plusieurs degrés. Les résultats furent améliorés en amorçant les transformations et dans ces conditions leur intervalle a été réduit à un ou deux dixièmes de degré. De plus il convenait à $84,2^{\circ}$ C. d'agiter le sel pendant toute la durée de l'essai.

A 32° C. l'analyse thermique ne donnait plus de résultats suffisamment précis : les paliers apparaissant à $31,5^{\circ}$ C. au refroidissement et à 33° C à l'échauffement. Les auteurs ont alors fait appel à la dilatométrie, toutes ces transformations étant accompagnées d'une variation de volume appréciable. Les anomalies de dilatation ne se produisaient pas encore à la température exacte mais l'étude des vitesses de transformation en fonction de la température de part et d'autre du point de transition a donné de très bons résultats. Les courbes obtenues

étaient absolument symétriques et en considérant deux températures correspondant à des vitesses égales, leur moyenne représentait le point de transition. Toutes ces observations concordaient au dixième de degré et fixaient la température de transformation à $32,1^{\circ}\text{C}$.

Par la suite COHEN et KOOY (17), puis COHEN et HELDERMANN (18) ont fixé cette température à $32,3^{\circ}\text{C}$.

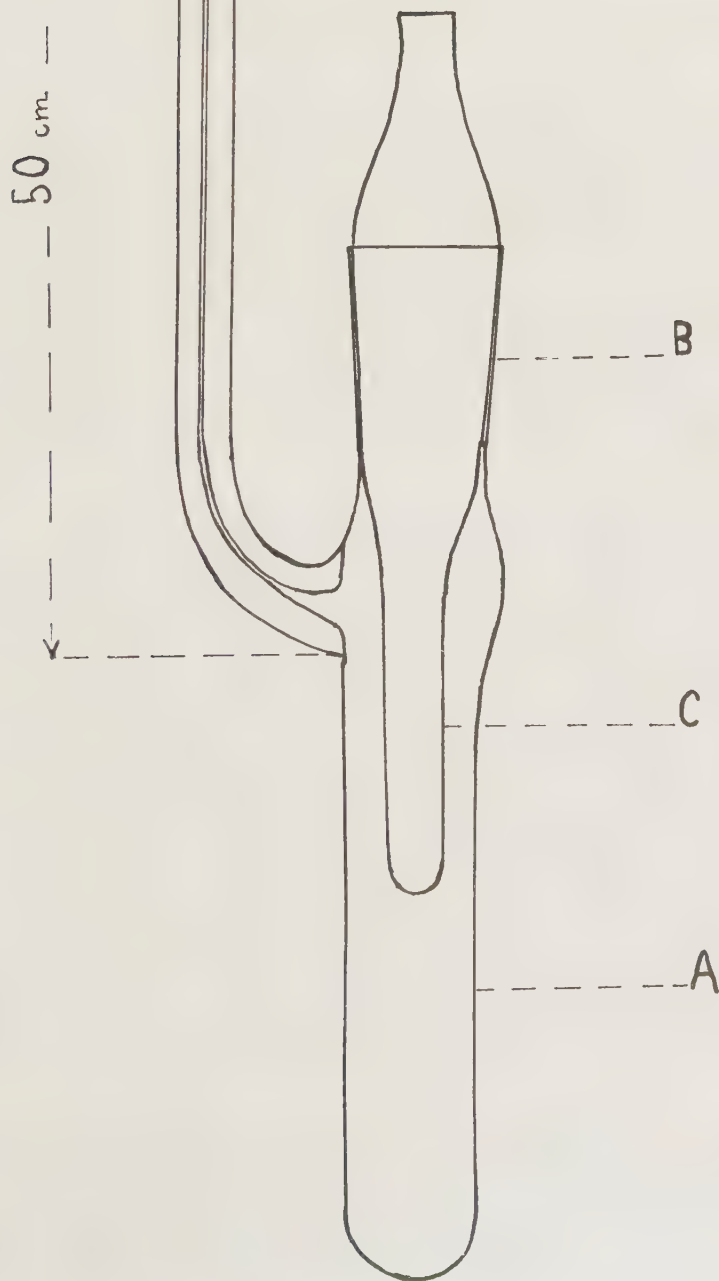
2). - DESCRIPTION DE NOTRE MODE OPERATOIRE.

Le but de nos essais n'était pas de reprendre avec précision les travaux antérieurs sur les transformations du nitrate d'ammonium mais de comparer simplement le comportement de nos sels doubles avec ce nitrate au point de vue de ces phénomènes d'allotropie. Nous avons écarté d'abord la transformation à $125,2^{\circ}\text{C}$. puisque, à cette température, le sel $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ est déjà partiellement déshydraté et le sel $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ se trouve "fondu" dans son eau de cristallisation. Nous n'avons donc retenu que les transformations à -18°C ., $32,3^{\circ}\text{C}$. et $84,2^{\circ}\text{C}$. que nous avons examinées d'abord sur le nitrate d'ammonium en utilisant la méthode dilatométrique la plus simple, et nous avons comparé les courbes ainsi obtenues à celles que donnaient les sels doubles dans les mêmes conditions.

Le dilatomètre utilisé (fig. 25) était constitué par un tube de verre A de 10 cm. de hauteur et 1,5 cm. de diamètre. Ce tube était obturé à sa partie supérieure par un bouchon rodé B prolongé à l'intérieur du tube A par une gaine thermométrique C. Sur le tube A et en dessous du rodage était soudé un tube semi-capillaire de 50 cm. de long et de diamètre intérieur 0,8mm. auquel nous avons fixé une échelle graduée. Le sel à étudier était placé dans le fond du tube de façon à le remplir à moitié et l'appareil était ensuite rempli d'un liquide inerte vis-à-vis des sels, en ayant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air à l'intérieur. Plusieurs liquides ont été essayés : le mercure mouillait mal le sel et l'élimination des bulles d'air lors du remplissage était longue et difficile; le toluène permettait une élimination facile de l'air, mais au cours de la dilatation le rodage manquait d'étanchéité et le toluène se volatilisait légèrement. EARLY & LOWRY avaient utilisé l'huile de paraffine mais nous avons constaté que ce liquide trop visqueux mouille mal le sel. Nous avons finalement fixé notre choix sur l'essence de térébenthine que BEHN (19) avait déjà adoptée pour ces essais. Ce liquide, sans action sur les sels, a surtout comme avantage de bien mouiller le sel; le rodage demeure étanche et n'a aucune tendance à se gripper.

Fig 25

Dilatometre à bouchon rodé



Ce dilatomètre était chauffé dans un bain d'eau pour les températures voisines de 32° , dans un bain d'acide sulfurique pour les essais au voisinage de 84° . Enfin pour les basses températures on opérait dans un bain d'alcool contenu dans un vase de DEWAR : le refroidissement progressif étant obtenu par addition de petits fragments de glace carbonique. Dans tous ces bains, la température était uniformisée par un agitateur mécanique.

3). - RESULTATS. -

a) DILATOMETRIE DU NITRATE D'AMMONIUM PUR.

Le dilatomètre était rempli avec du nitrate pur, séché à 60° et maintenu préalablement au dessiccateur. La quantité de nitrate utilisé était suffisante pour que la partie inférieure de la gaine thermométrique soit noyée dans le sel. La variation de température toujours très lente, sera indiquée pour chacun des essais; on suivait la variation de volume de l'échantillon en repérant la hauteur de l'essence de térébenthine dans le tube capillaire et on portait cette hauteur, exprimée en cm., en fonction de la température. De cette façon ont été tracées les courbes des figures 26 à 36. Nous examinerons ces résultats en commençant par les températures les plus faibles.

La transformation de la forme V quadratique en la forme IV rhomboédrique, s'effectue, nous l'avons vu, à $-18^{\circ}\text{C}.$; la littérature indique en outre que cette transformation s'accompagne d'une diminution de volume de $0,017\text{ cm}^3$ par gramme. Un premier essai dans lequel nous avons refroidi et réchauffé lentement le sel entre -25° et -12° ne nous avait montré aucune anomalie de dilatation. Nous avons repris l'expérience en maintenant le dilatomètre à $-30^{\circ}\text{C}.$ pendant deux heures pour être sûr de faire apparaître la forme V et nous avons fait croître ensuite la température, de façon très lente entre -25 et $10^{\circ}\text{C}.$ (durée 4 h. 20); dans ce cas encore nous constatons une dilatation régulière. En étendant par contre la zone de température explorée, nous avons constaté (fig. 26) une diminution de volume très nette à l'échauffement entre -8 et $-10^{\circ}\text{C}.$ et ensuite une augmentation de volume du même ordre au refroidissement entre -27° et $-30^{\circ}\text{C}.$ Ainsi, dans les deux sens la transformation s'effectuait avec un tel retard qu'elle ne pouvait se manifester dans nos deux premiers essais.

La température correspondant au milieu de ce cycle d'hystérésis est bien voisine de $-18^{\circ}\text{C}.$ mais nous voyons qu'à ces basses températures les transformations deviennent si lentes au voisinage de l'équilibre entre les deux formes que les retards peuvent atteindre 9 à 10° .

Fig 26
 NH_4NO_3

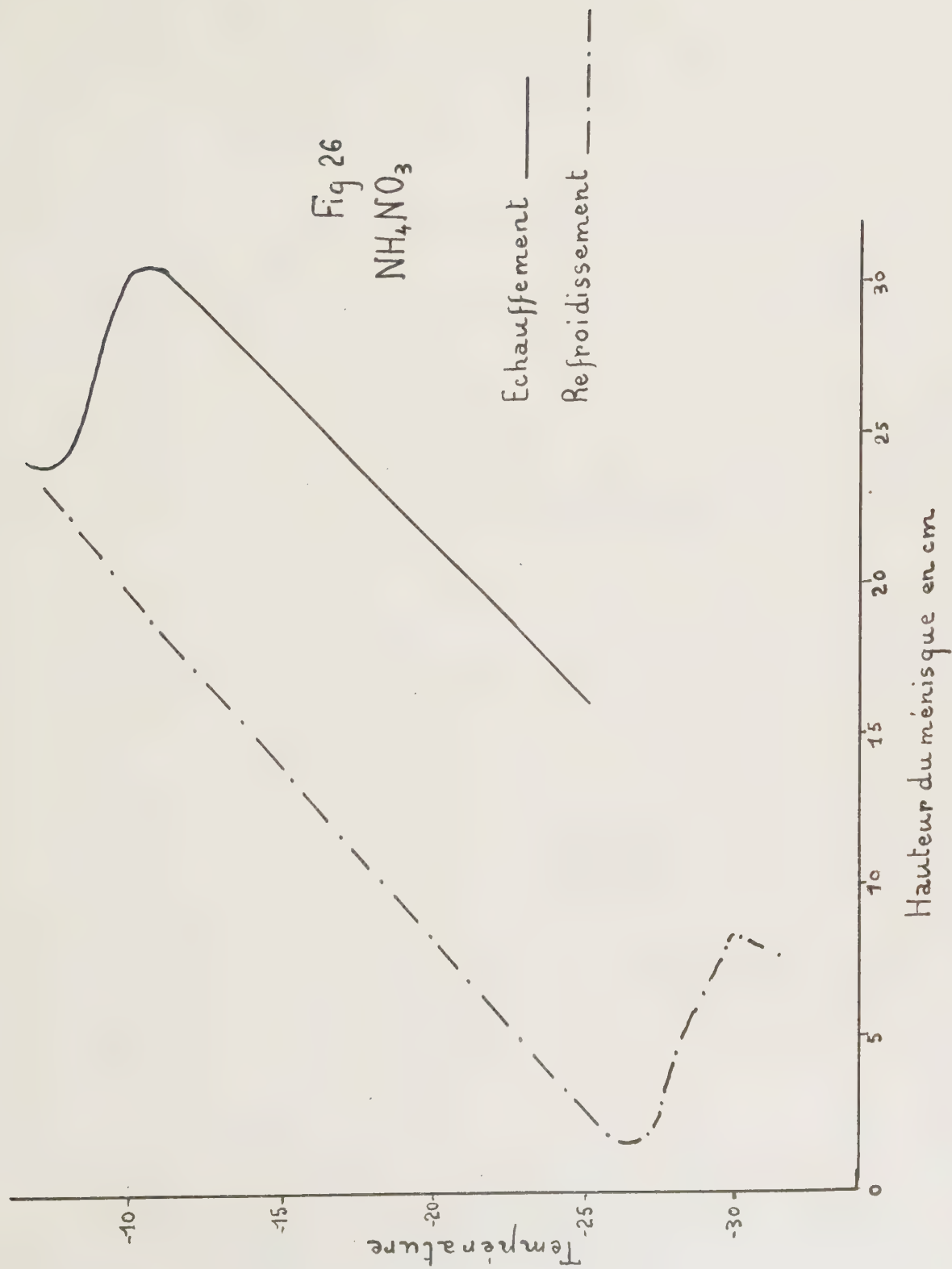


Fig 27
 NH_4NO_3

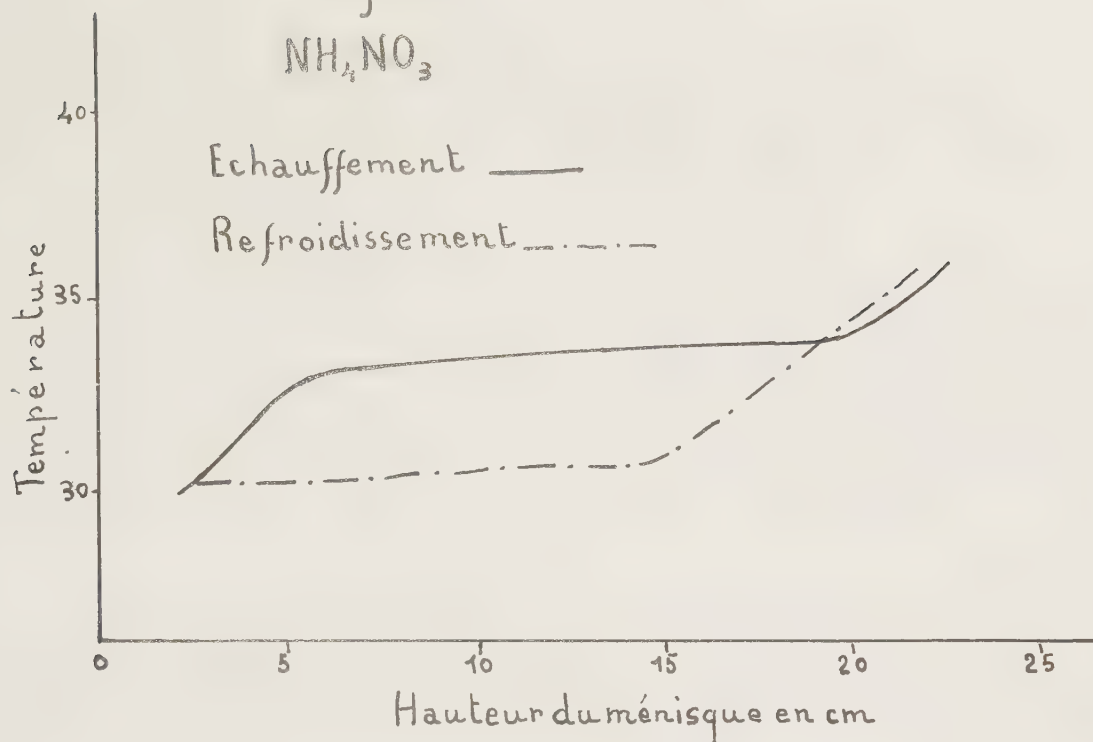
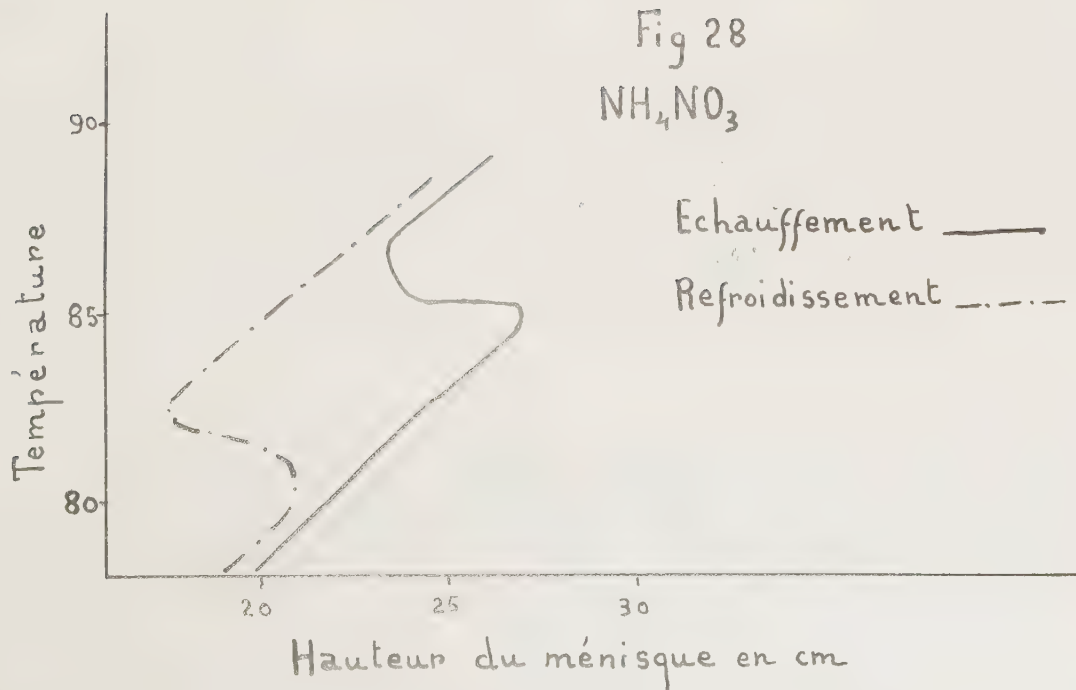


Fig 28
 NH_4NO_3



La transformation suivante, de la forme IV rhomboédrique à la forme III monoclinique, s'effectue avec une augmentation de volume de $0,0221 \text{ cm}^3$ par gramme, à une température qui, nous l'avons indiqué, a pu être fixée par EARLY & LOWRY, à $32,1^\circ\text{C}$. si l'on se base sur les déterminations des vitesses au voisinage du point de transition.

En opérant sensiblement comme dans les essais précédents, mais avec une vitesse d'échauffement ou de refroidissement de l'ordre de $1/10^\circ$ de degré par minute, nous avons obtenu les courbes de la figure 27. Un palier légèrement incliné mais très long se manifeste entre 33° et 34°C . à l'échauffement et un autre de même allure entre 31° et 30°C . au refroidissement. L'intervalle de 2° entre les débuts de ces paliers est du même ordre que celui qu'ont observé EARLY & LOWRY par analyse thermique.

Ce phénomène d'hystérésis que nous observons obligatoirement ne fait d'ailleurs que confirmer les mesures de vitesses de transformation de SIEVERTS (20); cet auteur avait en effet remarqué qu'à $32,1^\circ\text{C}$., température d'équilibre, la vitesse était nulle; qu'elle commençait à être mesurable à 32 et 33° et atteignait 4% à la minute à $31,1^\circ$ et $34,5^\circ\text{C}$.

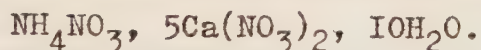
Nous avons néanmoins fait quelques tentatives pour resserrer notre intervalle en chauffant le sel dans le dilatomètre jusqu'à $33,5^\circ\text{C}$. de façon à réaliser un début de transformation, puis nous refroidissions brusquement jusqu'à 30° pour conserver les 2 formes en présence et nous réchauffions très lentement : bien que dans ce cas l'amorçage de la transformation $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ ait dû se trouver facilité par les cristaux de III préexistants, nous n'avons pas observé de changement appréciable dans la position du palier.

Enfin nous avons examiné, toujours suivant le même dispositif et en faisant varier la température de $1/10^\circ$ de degré par minute, la transformation de la forme III monoclinique en forme II quadratique. Elle est accompagnée d'une diminution de volume de $0,008 \text{ cm}^3$ par gramme. La figure 28 reproduit les résultats de nos essais : un palier se manifeste à l'échauffement entre 85 et 86°C . et un autre au refroidissement entre 82 et 81°C .. La température de $84,2^\circ\text{C}$. indiquée dans la littérature se trouve ainsi encadrée par nos deux anomalies de dilatation.

Pour améliorer l'ensemble de nos résultats concernant ces trois transformations, il nous aurait fallu, en nous replaçant dans les conditions d'EARLY & LOWRY, opérer au thermostat réglé successivement à différentes températures encadrant

celle de l'équilibre entre les deux formes et observer des vitesses de transformations. Nous n'avons pas estimé utile de consacrer un temps certainement très long à de telles déterminations précises qui n'auraient fait que confirmer les travaux antérieurs. Ce travail ne se fut imposé que si nos expériences sur les sels doubles avaient indiqué de légères modifications dans ces températures de transformation; or, comme nous allons le voir ci-dessous, le polymorphisme ayant généralement disparu pour les sels doubles, il nous suffisait de demander à notre méthode dilatométrique une indication sur l'existence ou la non existence des transformations.

b) DILATOMETRIE DU SEL DOUBLE HYDRATE :



Ce sel double préalablement séché au dessiccateur a été placé dans le dilatomètre et essayé dans les mêmes conditions que le nitrate d'ammonium. L'exploration de la zone des basses températures a conduit aux deux courbes de la figure 29. Nous avons d'abord refroidi en 5 heures de -12 à -40°C . notre dilatomètre et nous n'avons constaté aucune anomalie, alors que dans le cas de NH_4NO_3 celle-ci s'était manifestée entre -27° et -30° . De même à l'échauffement, la dilatation est absolument régulière de -40° à -2°C . c'est à dire jusqu'à une température supérieure de 8° au palier observé à l'échauffement pour NH_4NO_3 .

De même la seconde transformation qui s'effectuait au voisinage de 32°C pour NH_4NO_3 n'apparaît pas pour le sel double hydraté : celui-ci en effet, chauffé lentement entre 25° et 40°C . puis refroidi lentement de 40° à 25°C . a donné lieu aux courbes de la figure 30 qui sont pratiquement rectilignes.

Enfin ce sel double hydraté ne manifeste aucune anomalie de dilatation pendant un chauffage de 70° à 94° et un refroidissement de 94° à 70°C . Les deux courbes (fig.31) obtenues dans ces conditions, sont sensiblement confondues et tout à fait régulières.

Ainsi dans les 3 domaines de température où nous avons pu observer les anomalies de dilatation très nettes caractérisant les transformations allotropiques du nitrate d'ammonium, il n'apparaît, pour le sel double hydraté considéré, aucun indice de semblables transformations.

Fig 29

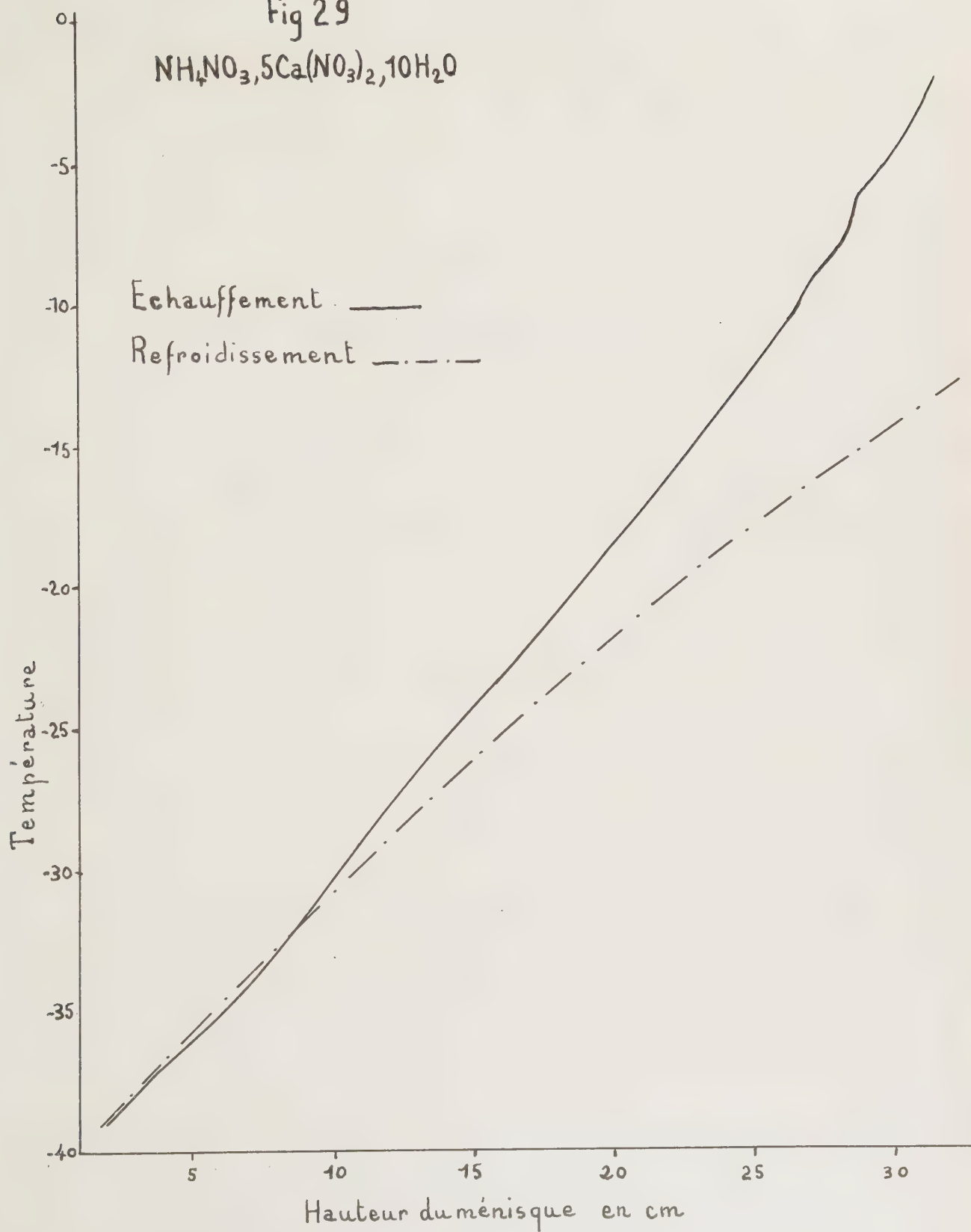
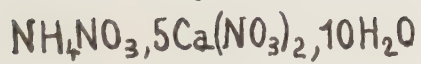


Fig 30

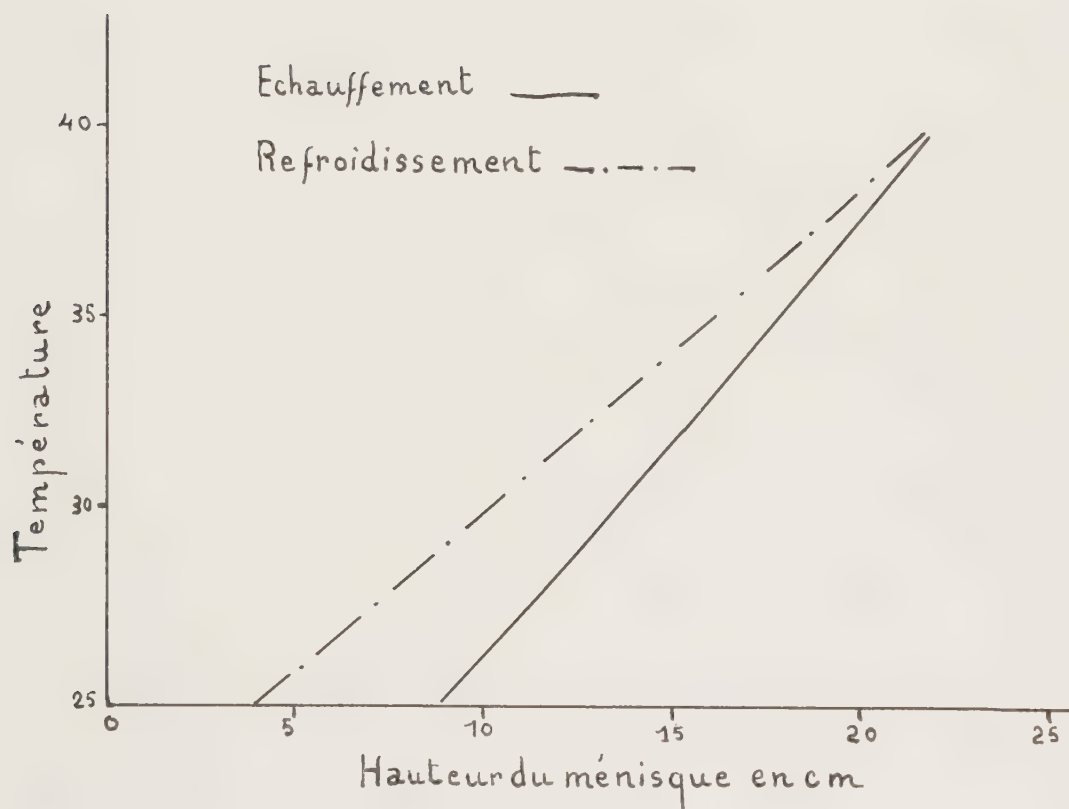
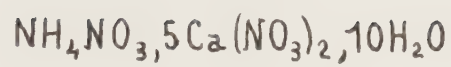
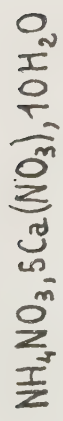
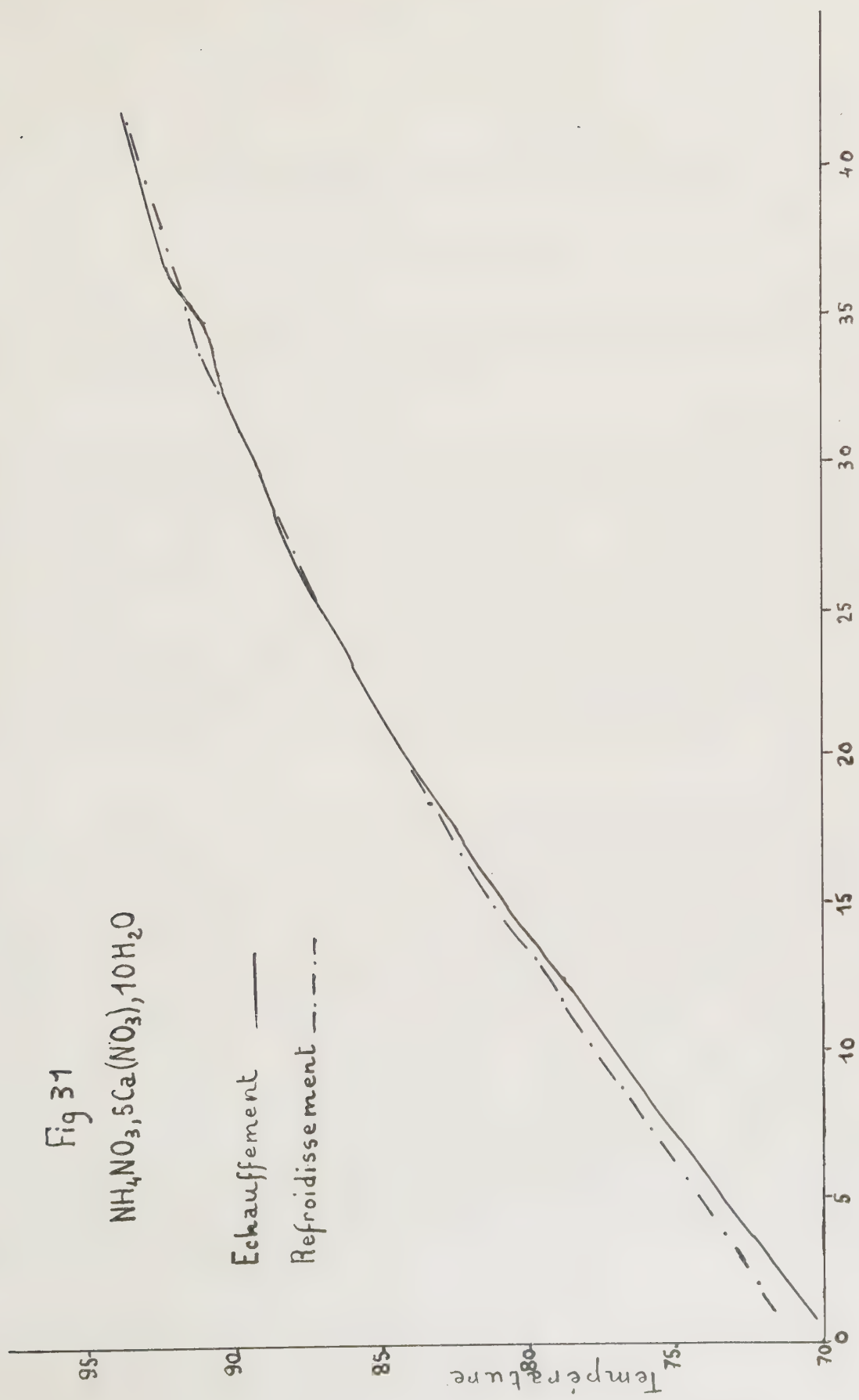


Fig 31



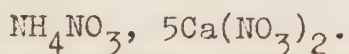
Echauffement —

Refroidissement - - -



Hauteur du ménisque en cm

c) DILATOMETRIE DU SEL DOUBLE ANHYDRE

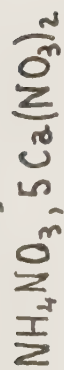


Ce sel anhydre a été obtenu, à partir de son hydrate, par un passage à l'étuve à 60° puis à 100° pendant 3 jours; il a été ensuite conservé au dessiccateur.

Ce sel anhydre essayé au dilatomètre entre -14° et -42° C. puis entre - 42° et - 7° C. (fig. 32) a encore donné lieu à des courbes parfaitement régulières, excluant toute transformation allotropique dans ces limites. Echauffé ensuite lentement entre - 7° et + 80° C. la variation de volume demeure toujours sensiblement linéaire, comme dans les essais précédents (la courbe de la figure 33 se rapporte au domaine 25°-50°). Pourtant si on continue à élever régulièrement la température au delà de 80° C. la dilatation devient très rapide et de 80 à 88° C. le ménisque parcourt toute la hauteur du capillaire. Cette brusque augmentation de volume doit cependant correspondre à une transformation différente de celle manifestée par le nitrate d'ammonium à 84° C. puisque cette dernière s'accompagne, à l'échauffement, d'une diminution de volume.

Afin de contrôler l'existence de cette transformation nouvelle pour ce sel double anhydre, nous l'avons soumis à l'analyse thermique : ce composé sec était placé au fond d'un tube à essai plongé dans un bain d'acide sulfurique. Un thermomètre, dont le réservoir était noyé dans le sel, indiquait la température de ce dernier. En faisant varier régulièrement la température du bain, on notait à chaque minute la température du sel. La figure 34 reproduit les courbes ainsi obtenues en portant la température du sel en fonction du temps. On observe sur la courbe d'échauffement un palier de 4 minutes à 90,1° C. et, sur la courbe de refroidissement (plus lent que le chauffage) un palier de 14 minutes à 88,5° C. Si nous prenons la moyenne entre les températures de ces deux paliers, soit environ 89,3° C. nous pouvons conclure que le sel double anhydre présente à cette température une transformation qui lui est propre et qui probablement correspond à un changement de structure. Il ne saurait être question d'attribuer ces paliers à une fusion du sel car nous avons vérifié qu'il demeurerait solide jusqu'à son point de décomposition.

Fig 32



Echauffement —

Refroidissement -.-.-

Température

Hauteur du ménisque en cm

-10 -15 -20 -25 -30 -35 -40

45

40

35

30

25

20

15

10

5

0

Fig 33

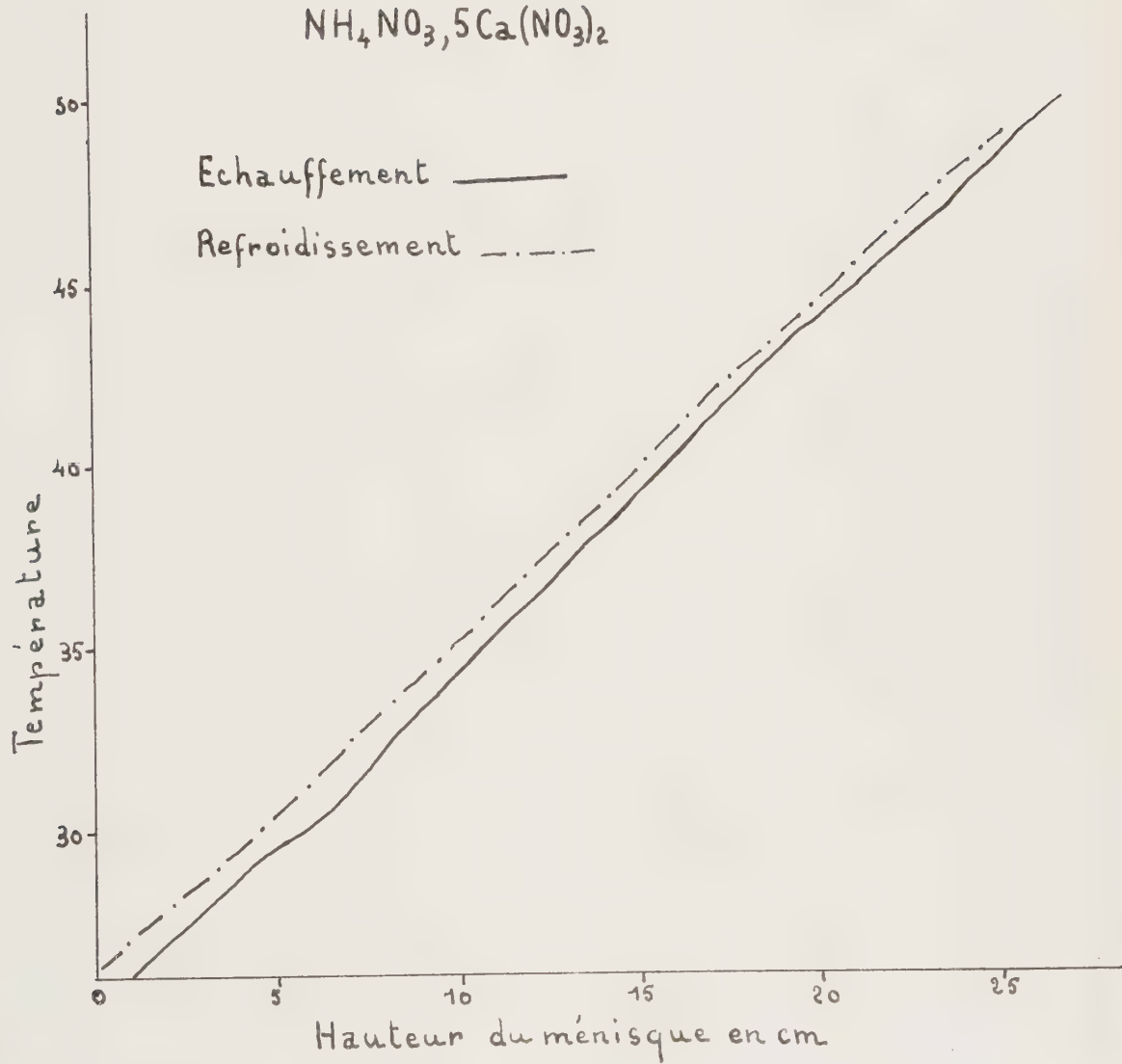
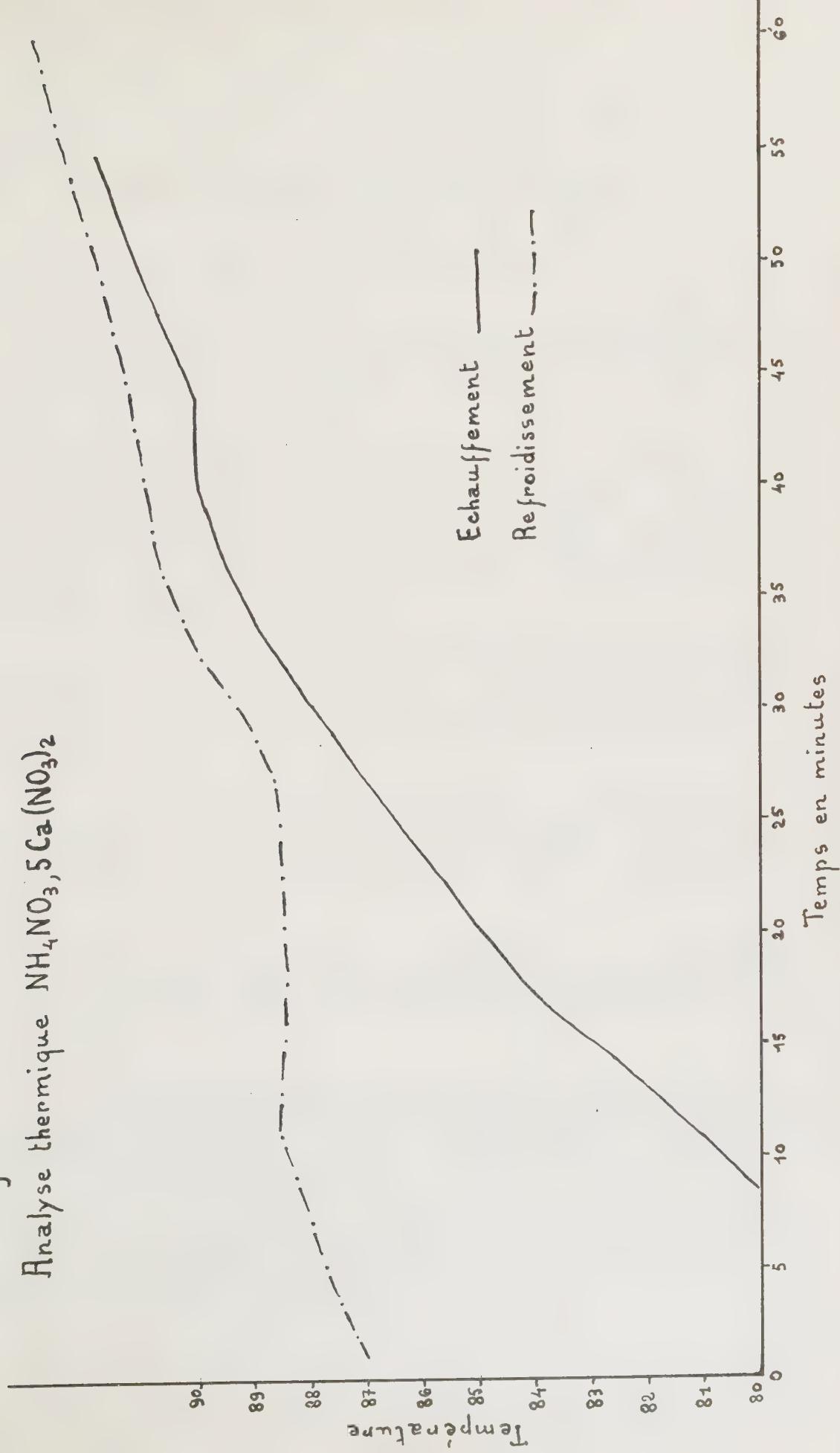
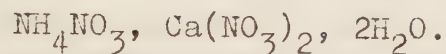


Fig 34

Analyse thermique $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



d) DILATOMETRIE DU SEL DOUBLE HYDRATE



Ce sel extrêmement hygroscopique a été séché aussi bien que possible par un long séjour dans un dessiccateur en présence d'Actigel, puis employé dans les essais dilatométriques comme les sels précédents.

Refroidi d'abord lentement de -12° à -40° C. puis réchauffé de même entre -40° et -2° , il n'accuse absolument aucune anomalie de dilatation comme le prouvent les courbes dilatométriques linéaires et confonduës de la figure 35. Il en est encore de même pour le domaine compris entre 25° et 40° C. que nous avons exploré lentement à l'échauffement et au refroidissement sans que les courbes (fig. 36) ne cessent à aucun moment d'être rectilignes.

Les deux premières transformations allotropiques du nitrate d'ammonium (-18° et $+32^\circ$) ne se retrouvent donc pas dans le sel double hydraté considéré qui semble bien, à ces températures, posséder comme l'autre sel double une individualité propre.

Il ne nous a pas été possible de poursuivre les expériences dilatométriques à température plus élevée puisque ce sel double "fondait" dans son eau de cristallisation aux environs de 50° C. comme nous l'avons indiqué précédemment.

En résumé, ces essais dilatométriques nous prouvent de façon extrêmement nette que les sels doubles examinés sont des individus distincts des nitrates à partir desquels ils ont été préparés.

Le caractère polymorphique du nitrate d'ammonium a disparu dans ces combinaisons et, la seule transformation que nous ayons pu mettre en évidence, dans le cas du sel double anhydre $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $89,3^\circ$ C. ne peut être indentifiée avec celle du NH_4NO_3 se produisant à 84° C. puisque, en plus du décalage de température, il existe entre ces deux transformations une différence fondamentale : les variations de volume sont de sens contraire. -

Fig 35

$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

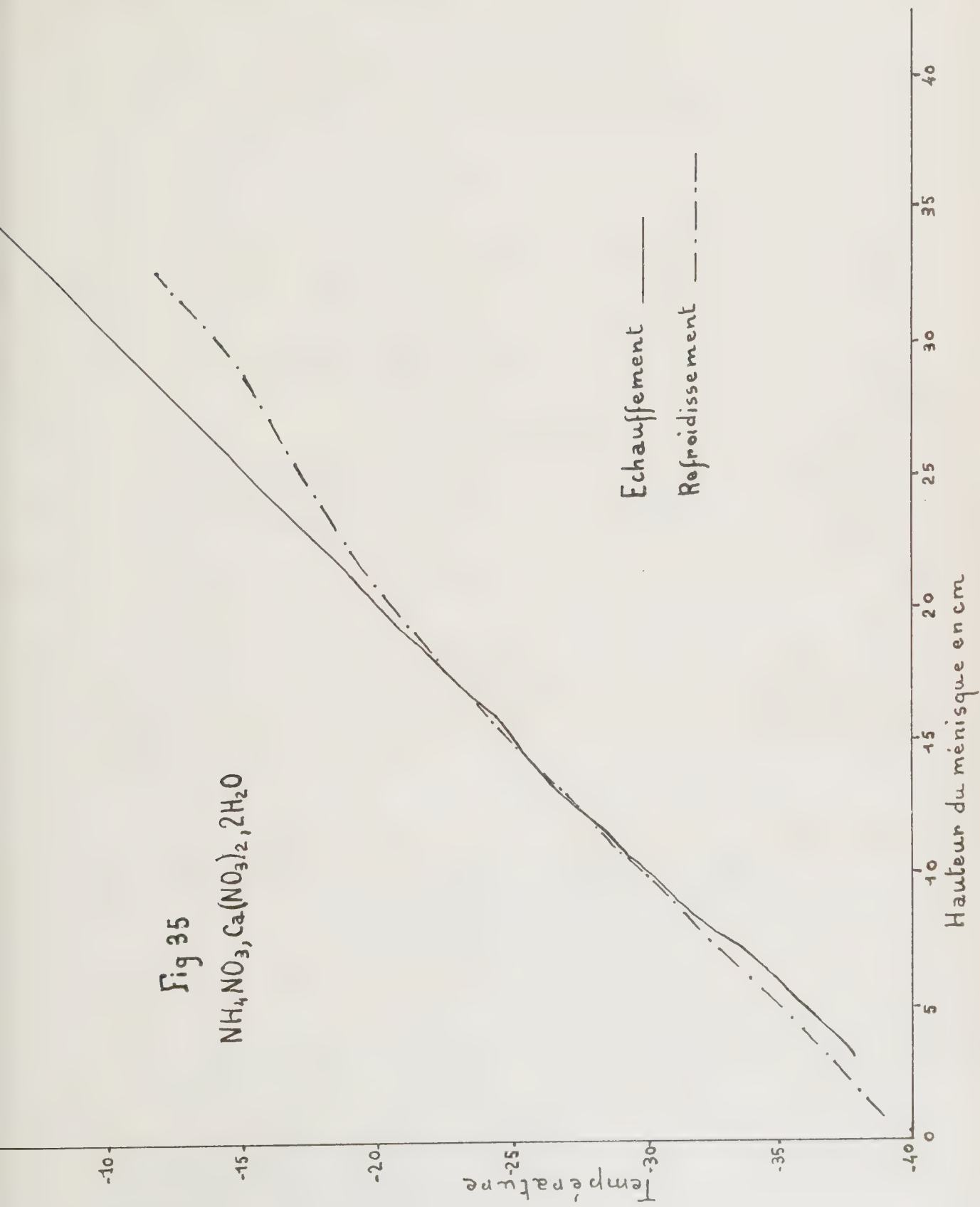
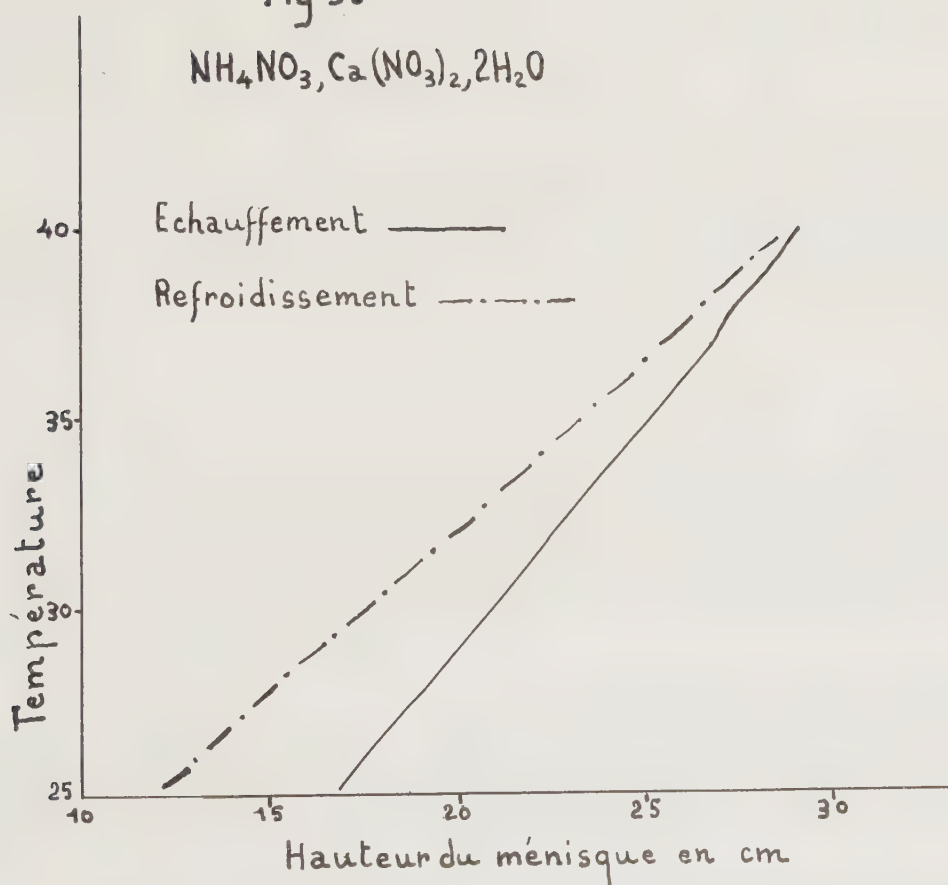
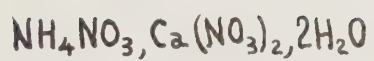


Fig 36



III. - E X A M E N des S E L S aux R A Y O N S X.

-:-:-:-:-

L'analyse thermogravimétrique ainsi que les expériences dilatométriques nous avaient montré que les sels doubles hydratés ou anhydres apparaissent comme des individualités distinctes des sels simples à partir desquels ils ont été préparés. L'examen comparatif des diagrammes de diffraction aux rayons X devait donc nous permettre de vérifier si les structures de ces cristaux étaient effectivement différentes.

N'ayant pas eu la prétention de déterminer complètement ces structures et leurs paramètres, ce qui aurait nécessité une étude cristallographique très longue dans ce cas particulier de réseaux à symétrie élevée, nous avons simplement comparé les diagrammes de poudre obtenus suivant la méthode de DEBYE-SCHERRER.

MODE OPERATOIRE.

L'obtention des aiguilles enduites de poudre cristalline présentait quelque difficulté du fait de l'hygroscopicité de nos sels. Ces derniers étaient d'abord finement pilés au mortier d'agate puis laissés quelques jours au dessiccateur en présence d'Actigel; pendant ce séjour on les écrasait de temps à autre au mortier d'agate pour éviter la prise en masse résultant de la déshydratation.

Dans le cas du nitrate d'ammonium et des trois sels hydratés, l'aiguille était préparée de la façon suivante : après un rapide pilonnage au mortier d'agate, à froid, la poudre cristalline était mélangée à de la graisse à vide; le mélange pilé à nouveau était déposé sur l'aiguille.

Pour les sels anhydres, on effectuait le premier pilonnage au mortier d'agate dans une étuve à 40° et on enduisait ensuite de graisse à froid.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus au moyen d'un appareil Philips Metalix dont le tube scellé comportait une anticathode de Cuivre, fonctionnant sous 15 mA et 32 K-v.

On a utilisé la radiation $K\alpha$ sensiblement monochromatique filtrée par un écran de nickel. La durée d'exposition choisie était de 2 h.30 pour les sels anhydres et 3 h. pour les sels hydratés.

Les films étaient disposés dans la chambre habituelle de 180 mm. de circonférence, c'est-à-dire que 1 mm. d'arc correspondait à 2° .

Dans les tableaux XVI à XXI correspondant à chacun des diagrammes obtenus, nous désignons par l , la distance en mm. séparant deux raies symétriques et qui représente l'arc 4θ , θ désignant l'angle du rayon incident avec le plan de diffraction; l'angle du rayon incident et du rayon réfracté étant comme on le sait égal à 2θ .

La formule de BRAGG : $d = \frac{a}{2 \sin \theta}$

nous a permis de calculer l'équidistance, en Å, des plans réticulaires en fonction de θ et en prenant la longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ du cuivre soit : 1,540 Å.

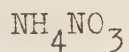
RESULTATS. -

Les diagrammes obtenus sont rassemblés en une planche (p. 54) sur laquelle nous avons indiqué par les lettres de a à f les sels auxquels ils se rapportent. Dans les tableaux XVI à XXI résultant du dépouillement de ces diagrammes, nous n'avons retenu que les raies vraiment nettes et nous avons chiffré leurs intensités relatives par les nombres de 1 à 4 (1 se rapportant aux raies les plus faibles et 4 aux raies les plus intenses).

La correspondance entre les sels, les lettres marquées sur les diagrammes et les tableaux se trouve indiquée ci-dessous:

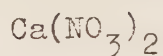
a)	NH_4NO_3	Tableau XVI
b)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Tableau XVII
c)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	Tableau XVIII
d)	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10 \text{H}_2\text{O}$	Tableau XIX
e)	$\text{NH}_4\text{NO}_3, 5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Tableau XX
f)	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	Tableau XXI

T A B L E A U XVI. -



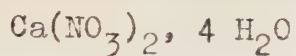
N° des raies	Intensités relatives	l	d Å
1	3	18.3	4.8
2 =	3	22.5	3.9
3	4	29.0	3.1
4	3	33.2	2.7
5	1	38.0	2.36
6	3	40.25	2.23

T A B L E A U XVII. -



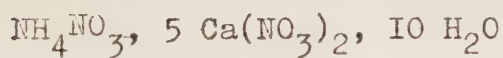
N° des raies	Intensités relatives	l	d Å
1	3	20.2	4.4
2	1	21.7	4.0
3	1	23.4	3.8
4	3	26.3	3.4
5	3	29.0	3.1
6	1	33.8	2.6
7	1	35.5	2.5
8	4	39.5	2.27
9	4	41.3	2.13
10	3	48.0	1.89
11	1	51.0	1.79
12	1	52.5	1.73
13	1	54.0	1.69
14	2	63.5	1.46
15	2	70.2	1.34
16 =	2	73.5	1.28

T A B L E A U XVIII. -



N° des raies	Intensités relatives	λ	d Å
1 =	3	17.5	5.0
2 =	2	21.5	4.1
3	1	25.4	3.5
4	2	29.3	3.0
5	1	30.7	2.9
6	2	32.5	2.7
7	2	39.2	2.29
8	1	42.0	2.14
9	1	45.3	2.00
10	1	48.0	1.89

T A B L E A U XIX. -



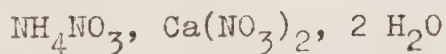
N° des raies	Intensités relatives	λ	d Å
1	3	19.5	4.5
2	1	22.0	4.0
3	3	24.7	3.6
4 =	4	29.2	3.0
5	2	32.8	2.7
6	2	41.0	2.19
7	3	44.3	2.04

T A B L E A U XX. -



N° des raies	Intensités relatives	l	d Å
1	3	19.5	4.5
2	2	24.0	3.7
3	1	26.0	3.4
4	2	38.5	3.1
5	3	39.0	2.3
6	4	40.7	2.21
7	3	43.3	2.10
8	1	45.5	1.98
9	1	47.0	1.93

T A B L E A U XXI. -



N° des raies	Intensités relatives	l	d Å
1	3	19.5	4.5
2	2	22.0	4.0
3	1	24.5	3.6
4	3	27.5	3.2
5	1	37.75	2.37
6	2	39.25	2.29
7	1	40.75	2.20
8	1	42.25	2.13
9	2	44.0	2.05



a

b

c

d

e

f

Si nous comparons attentivement ces diagrammes et ces tableaux, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1°). Les sels anhydres et les sels hydratés correspondent à des structures nettement différenciées. Ceci est bien connu dans le cas du nitrate de calcium, cubique à l'état anhydre et monoclinique sous forme de tétrahydrate. Les molécules d'eau font vraisemblablement partie de l'ion complexe métallique comme on l'admet aujourd'hui pour de tels hydrates salins; leur départ qui se fait en bloc ainsi que nous l'a montré l'analyse thermogravimétrique, entraîne une modification très nette du réseau cristallin.

Des conclusions similaires doivent s'appliquer au sel double hydraté d et au sel anhydre e dont les diagrammes sont nettement différents.

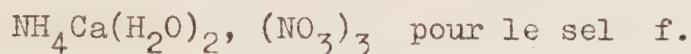
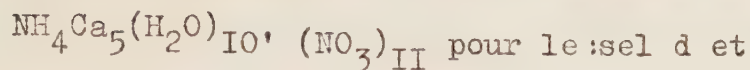
2°). Il n'apparaît aucune analogie de structure entre les sels doubles et les sels simples ayant servi à les préparer, les éléments du réseau cristallin sont très certainement différents et en particulier pour le sel d, BRILL (3) admettait déjà la présence du groupe Ca_5NH_4 comme cation métallique complexe.

Ces différences de structure expliquent alors aisément que les transformations allotropiques du nitrate d'ammonium ne puissent se retrouver dans les sels doubles qu'il forme avec le nitrate de calcium. Par contre ces derniers ont leur polymorphisme propre qui est mis en évidence par la transformation observée à $89,3^\circ \text{C}$ pour le sel double anhydre e.

3°). L'examen des tableaux XIX et XXI fait ressortir une certaine analogie entre les structures des deux sels doubles hydratés d et f. Nous ne pouvons cependant formuler cette dernière conclusion qu'avec beaucoup de réserves car si les distances réticulaires sont pour les premières raies sensiblement voisines, la similitude entre les diagrammes est loin d'être complète. D'ailleurs nous n'osons pas affirmer que dans le cas du sel f, extrêmement hygroscopique, des traces d'eau ne sont pas venues modifier quelque peu les cristaux.

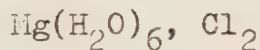
En résumé cette étude cristallographique sommaire, confirmant les conclusions des chapitres précédents, nous fait penser que l'écriture "dualistique" généralement adoptée pour les sels doubles est en fin de compte peu justifiée. Si nos propres observations se trouvaient par la suite complétées par une détermination complète des structures qui démontrerait, comme nous avons déjà toute raison de le croire, que les éléments du réseau sont, d'une part, les cations doubles hydratés

et, d'autre part, les anions NO_3^- l'écriture la plus expressive serait :



Nous ferons d'ailleurs remarquer que nos conclusions rejoignent celles qui ont été émises à propos des études de structure de la carnallite MgCl_2 , KCl , $6\text{H}_2\text{O}$, comparativement à celles des sels simples KCl et MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$.

Le chlorure de potassium cristallise dans le système cubique (21), le chlorure de magnésium hexahydraté se présente sous forme de cristaux monocliniques (22) et la carnallite a une structure pseudo-hexagonale (23). Pour faire ressortir plus nettement les éléments du réseau et par suite les différences de structure entre ces individualités, les auteurs formulent à juste titre le chlorure de magnésium hexahydraté



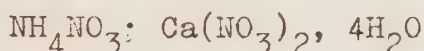
et la carnallite $\text{K Mg}(\text{H}_2\text{O})_6, \text{Cl}_3$. -

CONCLUSIONS GÉNÉRALES . -

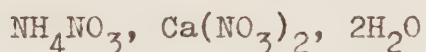
-:-:-:-:-

Associés dans un certain nombre d'engrais azotés les nitrates de calcium et d'ammonium donnent lieu à des sels doubles sur lesquels on n'avait jusqu'ici que peu de renseignements. On peut même s'étonner que les équilibres de solubilité de ces deux sels dans l'eau n'aient fait l'objet d'aucune publication alors que de nombreux autres diagrammes ternaires ont été déterminés pour des solutions salines d'un intérêt pratique beaucoup moindre. Peut-être les difficultés réelles d'obtention des équilibres de saturation pour ces sels extrêmement solubles ont-elles rebuté les chercheurs. Néanmoins ce travail méritait d'être entrepris.

La partie la plus importante de notre recherche a été effectivement consacrée aux déterminations des diagrammes d'équilibre eau-nitrate de calcium - nitrate d'ammonium à 0°, 10°, 20°, 30° et 40° C. Dans ce domaine de température, nous l'avons pu mettre en évidence comme phases solides que



et deux sels doubles hydratés : $\text{NH}_4\text{NO}_3, 5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 10\text{H}_2\text{O}$ et



dont le premier seul avait été indiqué de façon précise dans la littérature. Ces deux sels n'apparaissent plus lorsque la cristallisation est effectuée en dessous de 10° C.

La détermination des isothermes de solubilité a été rendue très délicate par suite de l'existence de grands domaines de métastabilité; le nombre des expériences s'en est trouvé considérablement augmenté et comme il était très long d'obtenir la véritable équilibre de saturation, on conçoit que cette première partie du travail ait été la plus laborieuse malgré la place relativement modeste qu'elle tient dans notre exposé.

Les nouveaux sels doubles isolés au cours de cette étude existent certainement dans beaucoup d'engrais fabriqués à partir des nitrates de calcium et d'ammonium. Pour cette raison il nous a paru intéressant d'examiner leurs propriétés : la deuxième partie de notre travail a donc été consacrée d'abord à l'analyse thermogravimétrique de ces sels, puis à leur étude dilatométrique et finalement à l'examen comparatif de leurs structures aux rayons X.

L'analyse thermogravimétrique a montré que seul l'hydrate riche en calcium peut être obtenu sec ou anhydre suivant les conditions alors que l'hydrate pauvre en calcium se décompose avant de perdre toutes ses molécules d'eau.

L'étude dilatométrique effectuée à la fois sur le nitrate d'ammonium et sur les sels doubles se proposait de rechercher si le polymorphisme du nitrate d'ammonium se retrouvait dans les sels doubles. L'expérience nous ayant montré de façon absolument indiscutable que ces sels doubles ne manifestaient aucune des transformations allotropiques de NH_4NO_3 , nous pouvions admettre pour ces derniers une individualité structurale nette en nous rappelant que bien des sels doubles hydratés diffèrent à ce point de vue radicalement des sels simples qui ont servi à les préparer.

Ces différences de structure furent confirmées par l'examen des diagrammes de DEBYE-SCHERRER sur lesquels nous avons terminé notre travail.

En rapprochant les sels que nous venions d'étudier du cas de la carnallite qui a fait l'objet d'études approfondies au point de vue structural, nous avons proposé pour l'écriture des formules de nos sels doubles hydratés une forme certainement préférable à l'écriture "dualistique" habituelle. Il serait souhaitable que des études cristallographiques plus complètes fussent effectuées sur les sels que nous avons isolés et pour lesquels nos résultats ne nous permettent d'avancer qu'une hypothèse vraisemblable. -

B I B L I O G R A P H I E .

--:--:--:--:--

- (1) B.F. N° 738210
- (2) B.F. N° 739744
- (3) R. BRILL (Fortsch Land Chan. Forsch (1937) - p. 225)
- (4) BASSET et TAYLOR (J. Chem. Soc. 101, 576, 1912).
- (5) TAYLOR et HENDERSON (J. Am. Chem. Soc. 37, 1688, 1915).
- (6) EWING, KREY, LAW et LANG (J. Am. Chem. Soc. 49, 1958, 1927).
- (7) MULLER et KAUFMANN - Z. physik. Chem. 42, 497 (1903).
- (8) MILLICAN, IDA, JOSEPH et LOWRY (1922) J. Chem. Soc. 121, 959, 63.
- (9) COHEN et KOOY - Versl. K. Akad. Wet. Amst. 1923 - 32 - 943.
- (10) E. COHEN et H.L. BREDEE. - Z. physik. Chem. 1925 - 117 - 143
Versl. K. Akad. Wet. Amst. 1925, 34, 377.
- (11) NIKITINA E.A. (1933) Zhur. Obs. Khimii 3, 513, 8.
- (12) BARBAUDY - Rec. trav. Chim. - 42 - 658 - 1923.
- (13) AUMERAS et RICCI (Bull. Soc. Chim. 1939, tome 6, p. 849).
- (13bis) NICLOUX C.R. - 192, 985 (1931).
- (14) BASSET, GORDON et HENSHALL - 1937 - J. Chem. Soc. (Lond.)
56 - 971 - 3.
- (15) BASSET, BARTON, FOSTER et PATEMAN - J. Chem. Soc. 151 -
165 - 1933.
- (16) EARLY et LOWRY - J. Chem. Soc. - 115 - 1387 - 1919.
- (17) COHEN et KOOY - Z. physik. Chem. - 109 - 81 - (1924).
- (18) COHEN et HELDERMAN. - Z. Chem. 113 - 145 (1924).
- (19) BEHN, Proc. Roy. Soc. 80 - 44 - 1908.
- (20) SIEVERTS. - Z. für anorganische Chem. 144 - p. 60 - 1925.
- (21) W.P. DAVEY (Phys. Rev. 21 (1923 - 143).
- (22) K.R. ANDRESS, J. GUNDERMAN (Z. Krist. 87 (1934) 345-360).
- (23) K.R. ANDRESS, O. SAFFE (Z. Krist. 101 (1939) - 453). -

--:--:--:--:--

TABLE des MATIERES.

	Pages.
INTRODUCTION	I

PREMIERE PARTIE.

Equilibres de solubilité dans le système
eau-nitrate de calcium - nitrate d'ammonium.

I. - <u>Techniques expérimentales</u>	5
1) Obtention des solutions saturées	5
2) Description du thermostat	7
3) Détermination des densités	8
4) Techniques analytiques	9
5) Détermination de la nature des phases solides ...	10
II. - <u>Résultats</u>	16
Isotherme 0° C.	17
Isotherme 10° C.	17
Isotherme 20° C	20
Isotherme 30° C	23
Isotherme 40° C.	28

DEUXIEME PARTIE.

Etude des sels doubles hydratés.

I. - Analyse thermogravimétrique	35
II. - Essais dilatométriques	42
III. - Examen aux rayons X	49
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	57

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

LES TRANSFORMATIONS DU SECOND ORDRE DANS LES
CRISTAUX.

Vu :

Les Membres du Jury :

M. PRETTRE, J. BENARD, R. PARIS.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences :

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer,

LYON, le 8 JUIN 1949.

Le Recteur :

A. ALLIX.

